ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. Л. ЛЕВШИН

ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО

Открывающееся сегодня IV Всесоюзное совещание по люминесценции посвящено специально вопросам молекулярной люминесценции и люминесцентного анализа.

Три предшествующих совещания по люминесценции имели более общую программу и охватывали все области люминесценции. Однако на последнем совещании стало ясно, что широкое развитие исследований по люминесценции в Советском Союзе не дает возможности охватить на одном совещании все разделы учения о люминесценции, если мы желаем обсудить их с надлежащим вниманием и полнотой. Поэтому Организационный комитет Совещания пришел к выводу о необходимости проводить отдельные совещания по двум важнейшим разделам люминесценции: по молекулярной люминесценции и по кристаллофосфо́рам.

Это решение подчеркивает значение молекулярной люминесценции, которое действительно очень велико. В свое время в Советском Союзе практически все работы по люминесценции относились к области молекулярной и атомной люминесценции. 30 лет назад С. И. Вавилов поставил цель перед созданной им школой исследователей люминесценции — изучение свечения жидкостей. По мере развития работ по люминесценции и привлечения к ним широких кругов научных работников задачи исследования естественно расширялись и постепенно охватили все области люминесценции. Более того, в последние 15 лет центр тяжести переместился от исследования свечения молекул к свечению кристаллофосфо́ров. Изучение молекулярного свечения временно отошло на второй план. Я говорю «временно» потому, что задачи молекулярной люминесценции не менее важны и не менее интересны с точки зрения изучения свойств вещества, чем исследование кристаллофосфо́ров. Вместе с тем они открывают возможность и самых разнообразных технических применений люминесценции в народном хозяйстве.

Я позволю себе наметить некоторые направления развития молекулярной люминесценции, с моей точки зрения особенно важные для изучения свойств вещества.

Люминесценция молекул дает возможность глубоко изучать процессы, протекающие внутри излучателя: изменение, происходящее в молекуле при поглощении энергии, перераспределение поглощенной энергии внутри молекулы, перенос ее внутри молекулы от одних частей молекулы к другим и, наконец, отток энергии от молекулы в окружающую среду, с которым связан один из важнейших вопросов люминесценции молекул — вопрос о причине существования люминесцентной способности у одних молекул и отсутствия ее у других молекул. К числу важнейших вопросов исследования излучателей относится изучение метастабильных состояний молекул, обусловливающих их длительное свечение. Роль метастабильных состояний и триплетных энергетических уровней в развитии внутримолекулярных процессов, в частности процессов преобразования энергии молекул, еще далеко не выяснена.

Исключительно важен вопрос о взаимодействии молекул между собой и взаимодействии их с окружающей средой.

Передача энергии между молекулами, находящимися на значительном расстоянии друг от друга и передача энергии от растворителя к растворенному веществу — основа многих вопросов, связанных с энергетикой люминесценции. Эти задачи привлекли особенное внимание исследователей лишь в последнее время и еще ждут своего разрешения.

Не менее важной, чем изучение свойств люминесценции, а вероятно, еще более важной стороной этих исследований является познание через них свойств вещества, особенностей свойств самого излучателя и свойств окружающей среды.

Первой ступенью этого познания является определение природы излучателя. С. И. Вавилов в последние годы своей жизни особенно интересовался природой элементарного излучателя, возможностью представить его в виде упрощенной модели электрического диполя, электрического квадруполя или магнитного диполя и более сложных комбинаций квадруполей и диполей; возможность представления излучателей в виде этих сложных моделей вытекает из факта отдельного существования осцилляторов поглощения и излучения и передачи энергии внутри молекулы. Разумеется, эти представления служат лишь предварительной ступенью описания молекул. Реальные молекулы несравненно сложнее, но в настоящий момент мы можем уже многое сказать об их свойствах, структуре, расположении отдельных частей молекулы и действующих между ними силах связи. Еще несколько десятилетий назад рассмотрение влияния ассоциации люминесцентных молекул на выход люминесценции и другие оптические свойства растворов казалось многим чисто формальным, поскольку совершенно невозможно было установить, как фактически объединяются молекулы друг с другом и какие процессы передачи энергии могут происходить в подобных системах. В настоящее время мы имеем уже много конкретных данных о характере сил, вызывающих ассоциацию частиц, о способах объединения частиц и очень точно и полно можем исследовать влияние такого объединения на оптические свойства вещества.

Исследование при помощи люминесценции процессов ассоциации, диссоциации, образования комплексов и т. д., выходя за пределы вопросов люминесценции самой по себе, дает мощное средство изучения состояния вещества.

Изучение молекулярной люминесценции, помимо разрешения теоретических вопросов, приводит к самым разнообразным применениям люминесценции в биологии, медицине и в практике народного хозяйства. Эти применения очень многочисленны. Едва ли возможно в кратком выступлении перечислить все области применения даже одного люминесцентного анализа.

Поэтому я кратко остановлюсь только на новых методах люминесцентного анализа, которые необходимо развивать и внедрять в практику, и на областях применения люминесцентного анализа, которые уже в настоящее время развились в большие направления научных исследований.

Из новых методов я должен указать на необходимость развития применения для целей анализа явлений длительного свечения органических веществ. Спектры фосфоресценции органических люминофоров чрезвычайно характерны и могут служить очень специфичными признаками, позволяющими распознавать соответствующие соединения.

Вторым новым методом люминесцентного анализа может быть изучение поляризационных спектров, дающих возможность определять ориентацию осцилляторов внутри молекул и ориентацию самих молекул.

Из направлений люминесцентного анализа, получивших уже широкое развитие в Советском Союзе, следует особо отметить люминесцентные методы изучения в биологии и медицине. В начале 1955 года Академия наук и Министерство здравоохранения составили координированный план работ по применению люминесцентного анализа в медицинских, биологических и микробиологических целях. Проведенные совещания

показали, какой широкий круг медицинских и биологических учреждений заинтересован в развитии работ по люминесценции и какие важные и разнообразные задачи решаются уже сейчас этим путем.

Другое существенное направление практических применений молекулярной люминесценции — разработка органических люминофоров для нашей легкой промышленности.

Отметим, наконец, большое значение люминесцентной дефектоскопии для металлообрабатывающей промышленности.

Названные выше и многие другие, не упомянутые мною, применения молекулярного свечения доказывают большое значение его исследования для целей практики и объясняют быстрый рост работ в этой области в Советском Союзе.

Настоящее Совещание должно осветить все основные стороны работ по молекулярной люминесценции. В повестке Совещания большое внимание уделено вопросам энергетики молекулярного свечения и физическим процессам, протекающим в люминесцентных молекулах. Значительное место отведено вопросу о взаимодействии молекул с окружающей средой. Мы услышим ряд докладов о методике и результатах применения люминесцентного анализа в различных областях науки и техники.

Наше Совещание проходит в Минске. Впервые Всесоюзное совещание по люминесценции устраивается вне Москвы. Это очень важный факт, он подчеркивает значение работ Белорусской Академии наук в области люминесценции.

Замечательно, что наше Совещание удается проводить в Минске, в городе, целиком разрушенном в годы Великой Отечественной войны. Наше Совещание будет проходить во вновь отстроенных зданиях, при ближайшем участии вновь созданного Института физики и математики Белорусской Академии наук. Это показывает, какое громадное внимание в нашей стране уделяется партией и правительством развитию и процветанию науки.

Президиум АН БССР и наши хозяева, белорусские физики, взяли на себя большой труд по организации Совещания в Минске. Я думаю, что выражу общее мнение собравшихся, принеся им от лица всех нас глубокую благодарность.

Большое число собравшихся работников в области люминесценции указывает на широкий интерес, проявляемый к нашему Совещанию.

Надеюсь, что наша работа будет плодотворной.

От имени Оргкомитета объявляю IV Всесоюзное совещание по молекулярной люминесценции открытым.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. Н. ТЕРЕНИН и В. Л. ЕРМОЛАЕВ

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ, ПРОЯВЛЯЮЩИЙСЯ В СЕНСИБИЛИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

(*Краткое содержание доклада**)

Доклад посвящен обзору и критическому обсуждению работ по переносу и миграции энергии электронного возбуждения в растворах и кристаллах органических соединений. В обзор вошли исследования, опубликованные с 1950 по 1954 гг.

В первом разделе доклада рассмотрены результаты работ по безизлучательному переносу энергии между флуоресцирующими молекулами в растворах, полученные советскими исследователями (М. Д. Галанин, И. М. Франк, Л. В. Левшин), продолжающими и развивающими классические работы С. И. Вавилова. Изложены также зарубежные исследования по данному вопросу: флуорометрические измерения на смешанных растворах красителей (Шмиллен) и спектрофотометрические измерения выходов свечения компонентов в растворах смесей ароматических соединений как функции концентрации (Боуэн, Броклехерст, Ливингстон). Новые экспериментальные и теоретические работы, посвященные миграции энергии в молекулярных кристаллах, рассмотрены во втором разделе (А. С. Давыдов, Шмиллен, Н. Д. Жевандров и др.). Большое внимание в докладе уделено исследованиям переноса энергии в жидких системах, подвергаемых действию частиц и квантов высоких энергий. Критический обзор основных работ этого направления (Кальман, Фёрст, Биркс и др.) сделан в третьем разделе доклада. Указано на недостаточную убедительность трактовки явления, как обусловленного только безизлучательным (Кальман, Фёрст) или излучательным (Биркс) переносом энергии в этих системах без учета появления активных частиц (электронов, радикалов, ионов) и связанных с ними процессов хемилюминесценции. В разделе четвертом обсуждена серия исследований миграции энергии в замороженных растворах и суспензиях ароматических углеводородов (Рейд, Муди, Файдыш) и дано более правдоподобное толкование некоторых результатов, полученных этими авторами. Свечению комплексов *сим*-тринитробензола с полициклическими углеводородами (Рейд, Муди) посвящен пятый раздел доклада. Явление сенсибилизованной фосфоресценции, интерпретированное как процесс безизлучательного переноса энергии от молекулы на триплетном уровне к невозбужденной молекуле с переводом последней на триплетный уровень (А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев) разобрано в шестом разделе. Наконец, в последнем, седьмом разделе доклада изложены спектрофотометрические исследования флуоресценции фотосинтезирующих пигментов в живых водорослях, доказывающие наличие переноса энергии электронного возбуждения от фикоэритрина к фикоцианину и хлорофиллу (Френч, Юнг). В нем же подвергнута критике работа по исследованию миграции энергии в фикоцианине от белка к пигменту (Баннистер).

---

* Подробная статья опубликована в УФН, 58, 37 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. С. СЕЛИВАНЕНКО

ЭКСИТОННОЕ СОСТОЯНИЕ НЕСОВЕРШЕННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА

(*Краткое содержание доклада**)

В работе рассмотрен «нелокализованный» экситон для полубесконечного молекулярного кристалла. Граница учитывается как локальное возмущение решетки. Условие малости на возмущение не накладывается. Решение стационарного уравнения Шрёдингера дает экситонные волны, волновой вектор которых параллелен границе кристалла. Эти волны проникают вглубь кристалла ровно настолько, насколько возмущение распространяется поверхностью, т. е. они локализованы на поверхности.

Полученному решению соответствует модель, названная автором «поверхностный экситон». Поверхностный экситон обладает уровнями, отличными от уровней объемного экситона. Число уровней равно числу постоянных решетки, в пределах которого еще сказывается возмущение границей.

Если молекул в ячейке α, то и каждый уровень расщепляется на α полос, имеющих в свою очередь квазинепрерывную структуру, связанную с волновым вектором.

На опыте эффект поверхности нужно наблюдать при низкой температуре в порошках или у кристаллов с развитой блочной структурой. В спектрах должны быть линии, соответствующие поверхностным уровням.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

---

* Подробная статья будет опубликована в ЖЭТФ, **31**, *9* (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Т. П. БЕЛИКОВА, М. Д. ГАЛАНИН и З. А. ЧИЖИКОВА

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ОТ РАСТВОРИТЕЛЯ К РАСТВОРЕННОМУ ЛЮМИНОФОРУ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

1. Современная теория резонансного переноса энергии возбуждения дает возможность выразить вероятность переноса через оптические характеристики взаимодействующих молекул [1, 2]. Для двух молекул M_1 и M_2, находящихся на расстоянии R друг от друга, вероятность переноса в случае дипольных переходов выражается следующим образом:

$$W(R) = \frac{9c^4}{8\pi n^4} \cdot \frac{1}{\tau_{1e} R^6} \int \frac{\alpha_2(\omega) f_1(\omega)}{\omega^4} d\omega \cdot |2\cos\vartheta_1 \cos\vartheta_2 - \sin\vartheta_1 \sin\vartheta_2 \cos\varphi|^2, \quad (1)$$

где τ_{1e} — среднее «естественное» время возбужденного состояния молекул M_1, n — показатель преломления растворителя, $\alpha_2(\omega)$ — показатель поглощения молекул M_2 (рассчитанный на одну молекулу), $f_1(\omega)$ — нормированный спектр люминесценции молекул M_1, ϑ_1 и ϑ_2 — углы диполей с направлением R, φ — разность азимутальных углов диполей. Отсюда можно оценить характеристическое расстояние переноса энергии R_0, которое можно определить из

$$W(R_0) = \frac{1}{\tau_{10}}. \quad (2)$$

Суммирование и усреднение вероятности переноса по совокупности молекул позволяет найти зависимость выхода B_1 и среднего времени возбужденного состояния τ_1 молекул M_1 от концентрации N_2 молекул M_2 [2]. В наиболее простом случае (когда молекулы можно считать неподвижными во время возбужденного состояния) получаются следующие выражения:

$$\frac{B_1}{B_{10}} = 1 - 2qe^{q^2} \int_q^\infty e^{-x^2} dx \approx 1 - \sqrt{\pi}\, q + \ldots \quad (3)$$

и

$$\frac{\tau_1}{\tau_{10}} = \frac{1 + q^2 - (3 + 2q^2) qe^{q^2} \int_q^\infty e^{-x^2} dx}{1 - 2qe^{q^2} \int_q^\infty e^{-x^2} dx} \approx 1 - \frac{\sqrt{\pi}}{2} q + \ldots, \quad (4)$$

где

$$q = 1{,}55 \left(\frac{\bar{\lambda}}{2\pi n}\right)^2 \sqrt{\frac{\tau_{10}}{\tau_{1e}} \bar{\alpha}_2} N_2, \quad (5)$$

причем $\bar{\lambda}$ и $\bar{\alpha}_2$ определяются соотношением:

$$c^4 \int \frac{\alpha_2(\omega) f_1(\omega)}{\omega^4} d\omega = \bar{\lambda}^4 \bar{\alpha}_2. \quad (6)$$

Формулы (3) и (4) хорошо выполняются в тех случаях, когда предпосылки теории можно считать выполненными [2]. При этом согласие с опытом имеет место как по отношению к характеру зависимости от концентра-

ции и соотношению между B_1 и τ_1, так и по абсолютной величине q, если пользоваться для ее вычисления независимыми экспериментальными данными о перекрытии спектров.

Таким образом, наблюдение резонансного переноса с отклонением от этих закономерностей может служить указанием на необходимость учитывать какие-либо дополнительные условия. В настоящем докладе рассматриваются два таких случая.

2. Опытами с возбуждением люминесцирующих растворов радиацией высокой энергии [3] установлено, что наблюдающиеся закономерности могут быть объяснены, только если предположить, что происходит перенос энергии возбуждения от растворителя к растворенному люминофору. О механизме переноса нет единого мнения [4, 5]. Мы попытались изучить явление переноса энергии от растворителя к растворенному веществу при возбуждении светом в полосе поглощения растворителя и применить теорию резонансного переноса. Опыты проводились на двух типичных примерах растворов терфенила в ксилоле и антрацена в толуоле [6].

Проведенная нами оценка выхода свечения чистых растворителей показала, что он слишком мал (порядка 3% у ксилола и 1% у толуола) чтобы объяснить перенос энергии просто реабсорбцией излучения растворителя люминофором.

Для сравнения с теорией резонансного переноса нами были измерены относительные выходы свечения, показатели поглощения и спектры люминесценции. Если пренебречь люминесценцией растворителя, то интенсивность свечения раствора может быть представлена выражением:

$$I = E\left(\frac{K_л}{K_р + K_л}\eta_{л} + \frac{K_р}{K_р + K_л}\eta_л^1 q_{рл}^t\right), \qquad (6)$$

где E — интенсивность возбуждающего света, $K_л$ и $K_р$ — соответственно показатели поглощения люминофора и растворителя, $\eta_{л}$ — выход люминесценции люминофора при действии возбуждающего света, $\eta_л^1$ — выход люминесценции люминофора после переноса, $q_{рл}^t$ — вероятность переноса энергии от растворителя к люминофору.

Оказалось, что для обоих растворов при концентрации c около 10^{-3} г мл$^{-1}$ величина $q_{рл}^t$ достигает 0,5. Далее у антрацена наступает концентрационное тушение, а для терфенила при концентрации $5\cdot10^{-3}$ г мл$^{-1}$ величина $q_{рл}^t$ близка к единице.

3. Сравнение с теорией резонансного переноса показало, что экспериментальные значения $q_{рл}^t$ более чем на порядок превышают вычисленные теоретически. Естественно искать объяснение этого превышения в том, что предположение о неподвижности молекул за время возбужденного состояния не справедливо для растворов сравнительно малой вязкости. Действительно, вычисленное из (2) характеристическое расстояние переноса R_0 значительно меньше, чем среднее смещение $\sqrt{\overline{r^2}}$ молекул вследствие броуновского движения (диффузии) за время возбужденного состояния*.

Чтобы оценить влияние диффузии, была рассмотрена следующая модель. Предположим, что перенос энергии происходит со значительной вероятностью $\left(\text{например } p = \frac{1}{2}\right)$ только при попадании молекулы внутрь сферы радиуса R_0. Тогда можно применить теорию, развитую для тушения посторонними тушителями типа иодистого калия, и написать для

---

* Время возбужденного состояния молекул растворителя не удалось измерить непосредственно. Оно оценивалось по площади первой полосы поглощения в предположении, что снижающее выход люминесценции тушение представляет собой тушение второго рода.

$q^t_{рл}$ следующее выражение [7]:

$$q^t_{рл} = 4\pi p R_0 \tau_{10} D N_2 \left(1 + \frac{R_0}{\sqrt{\tau_{10} D}}\right), \qquad (7)$$

где D — коэффициент диффузии.

В таблице даны значения величин R_0 и $\sqrt{\overline{r^2}}$, а также экспериментальные и вычисленные значения $q^t_{рл}$.

Характеристическое расстояние переноса энергии R_0, среднее смещение молекул вследствие диффузии $\sqrt{\overline{r^2}}$ и вероятность переноса энергии от растворителя к люминофору $q^t_{рл}$ для растворов терфенила в ксилоле и антрацена в толуоле

Люминофор и растворитель	R_0, Å	$\sqrt{\overline{r^2}}$, Å	$q^t_{рл}$ для $c = 5 \cdot 10^{-5}$ г мол$^{-1}$		
			экспер.	теорет. без учета диффуз.	теорет. с учетом диффуз.
Терфенил в ксилоле	20	75	0,05	0,004	0,06
Антрацен в толуоле	17	140	0,07	0,003	0,16

Как видно из этих данных, теоретические значения, вычисленные с учетом диффузии, довольно хорошо согласуются с экспериментом. Таким образом, здесь мы имеем перенос энергии путем «соударений», эффективное сечение которых определяется вероятностью резонансного переноса.

4. Другой исследованный нами случай резонансного переноса — сенсибилизованная люминесценция нафтацена в антрацене [8]. Несмотря на большое число исследований этого классического объекта, сравнение результатов этих исследований с теорией резонансного переноса еще не проводилось.

Благодаря переносу энергии возбуждения от антрацена к нафтацену длительность τ_1 возбужденного состояния антрацена уменьшается по мере увеличения концентрации нафтацена. Измерив τ_1, спектр люминесценции антрацена и спектр поглощения нафтацена, можно попытаться применить теорию резонансного переноса. Для концентрации нафтацена $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ г на 1 г антрацена ($N_2 = 8 \cdot 10^{16}$ молекул мл$^{-1}$) получаем на опыте $1 - \tau_1/\tau_{10} \approx \approx 0{,}3$. Вычисленное для этой концентрации значение $1 - \tau_1/\tau_{10} = 0{,}005$.

Следовательно, и в этом случае имеем очень существенное расхождение. Причину его можно искать в том, что в теории не учитывалась миграция возбуждения по решетке антрацена, существование которой несомненно. К сожалению, нельзя считать известным механизм этой миграции при комнатной температуре. Согласно Давыдову [9], возможно существование нелокализованных и локализованных экситонов. Для оценки следствий миграции нелокализованных экситонов теория не дает достаточных данных. Предположим тогда, что миграция осуществляется локализованными экситонами. Движение такого экситона по решетке имеет характер диффузии, и мы получаем полную аналогию с переносом возбуждения от жидкого растворителя, за исключением того, что диффузия молекул заменяется диффузией возбужденного состояния. Из экспериментальных данных можно оценить, каков должен быть коэффициент диффузии экситона, чтобы обеспечить наблюдаемый перенос. Эта оценка даст $D = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$ см^{2}сек$^{-1}$, или для времени нахождения экситона в отдельной молекуле даст 10^{-12}—10^{-11} сек. Можно, с другой стороны, из перекрытия спектров дать оценку вероятности W резонансного переноса энергии возбуждения от одной молекулы антрацена к соседней, основываясь также на гипотезе локализованного экситона. Это дает для $1/W$ значения от $3 \cdot 10^{-12}$ до 10^{-10} сек, что согласуется по порядку величины с предыдущей оценкой.

Эти соображения не должны рассматриваться как аргументы в пользу того, что миграция энергии по решетке антрацена осуществляется именно локализованными экситонами, но они показывают, что такая гипотеза не противоречит приведенным экспериментальным данным. Вместе с тем, нужно подчеркнуть, что, каков бы ни был механизм миграции, ее существование подтверждается нашими данными.

Таким образом, сопоставление экспериментальных данных с теорией резонансного переноса оказывается плодотворным и позволяет сделать существенные физические заключения об особенностях переноса энергии.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Förster Th., Ann. d. Phys., 2, 55 (1948); ZS. f. Natur., 4a, 321 (1949); Dexter D. L., J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
2. Галанин М. Д., ЖЭТФ, 28, 485 (1955).
3. Kallman H., Furst M., Phys. Rev., 79, 857 (1950); 81, 853 (1951); 85, 816 (1952).
4. Furst M., Kallmann H., Phys. Rev., 96, 902 (1954).
5. Birks J. B., Scintillation Counters.— London, 1953.
6. Беликова Т. П. и Галанин М. Д., Оптика и спектроскопия, 1, 168 (1956).
7. Вавилов С. И., Acta physica polonica, 5, 417 (1936); Свешников Б. Я., Acta Phys.-chim. URSS, 3, 257 (1935); Труды ГОИ, вып. 108.
8. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Оптика и спектроскопия, 1, 175 (1956).
9. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах.— Киев, 1949; Сб. «Памяти С. И. Вавилова».— Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Т. П. БЕЛИКОВОЙ, М. Д. ГАЛАНИНА и З. А. ЧИЖИКОВОЙ

А. Н. Теренин.— Не имеет ли спектр люминесценции жидкого ксилола сходства с универсальной голубой люминесценцией?

М. Д. Галанин.— Нет. Универсальная голубая люминесценция также наблюдалась, но она лежала в более длинноволновой области.

Б. Я. Свешников.— Проводилась ли экспериментальная проверка зависимости переноса энергии от вязкости?

М. Д. Галанин.— У исследованных растворителей вязкость недостаточно сильно зависит от температуры. Проверка теории могла бы быть сделана на пластмассах.

М. В. Волькенштейн.— Эти работы, на мой взгляд, представляют интерес с точки зрения молекулярной физики. Одна из важнейших проблем современной молекулярной физики — это вопросы, относящиеся к строению жидкостей и аморфных систем, к которым не применимы статические представления; здесь существенны прежде всего кинетические процессы. Спектроскопия, как таковая, в этом отношении мало перспективна, а исследования процессов тушения, процессов переноса энергии дают возможность, как мы видели из доклада, изучать релаксационные, кинетические процессы в жидкостях. В этом смысле эти методы можно сравнивать с методом парамагнитного ядерного резонанса, также позволяющим изучать релаксационные процессы. На таком пути можно значительно глубже проникнуть в сущность таких процессов, как стеклование, если в помощь методам обычной спектроскопии привлечь изучение явлений концентрационного тушения, явлений переноса энергии и т. д.

Э. В. Шпольский.— Возможно, что к интересным данным относительно передачи энергии от среды к люминесцирующим молекулам, в небольшой концентрации присутствующим в этой среде, имеют отношение и те наблюдения, которые я давно, лет 30 назад, сделал при изучении фотохимических реакций под действием рентгеновых лучей. Я занимался тогда исследованием так называемой реакции Эдера, реакции между водными растворами сулемы и щавелевокислыми солями калия и аммония. Оба компонента прозрачны, совершенно не окрашены, и реакция под действием видимого света не идет. Но они хорошо сенсибилизируются разными сенсибилизаторами, в том числе и флуоресцеиновыми красителями — флуоресцеином, эозином, эритрозином. При добавлении очень небольшого количества раствора красителя реакция интенсивно идет под действием видимого света. Если же реакция возбуждается рентгеновыми лучами, то тогда присутствие красителя в ничтожной концентрации сказывается совершенно иначе, а именно: происходит интенсивная дезактивация реакции и, следовательно, обратная перекачка энергии, причем она происходит в соответствии со способностью вещества к сенсибилизации,— чем сильнее сенсибилизация к видимому свету, тем сильнее торможение при действии рентгеновых лучей.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. Ф. ЛУБЧЕНКО

ВЫЧИСЛЕНИЕ СРЕДНЕГО РАДИАЦИОННОГО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ И ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИИ

Последовательное применение методов квантовой электродинамики для исследования оптических свойств растворов и молекулярных кристаллов позволяет определить форму полос поглощения и люминесценции примесных центров и локализованных возбуждений [1], их изменение с температурой, симметрию полос относительно частоты электронного перехода, а также среднее радиационное время жизни τ примесных центров и локализованных возбуждений в возбужденном состоянии.

Для вычисления τ мы пользуемся здесь методом Вейскопфа — Вигнера [2], развитым для определения формы полосы излучения свободного атома, обобщив его на случай примесных центров и молекулярных кристаллов. Волновые функции раствора и соответствующие им собственные значения энергии определялись в адиабатическом приближении, при этом выделялись волновые функции, соответствующие локальным колебаниям; волновые функции молекулярных кристаллов, при фиксированных положениях молекул, выбирались в виде антисимметризованных произведений волновых функций молекул, составляющих кристалл, причем предполагалось, что эти функции учитывают эффект взаимной поляризации молекул.

В этом приближении состояние системы раствор + поле излучения (кристалл + поле излучения) описывается набором квантовых чисел

$$l_i\,(n_s^i)\,(v_\tau^i)\,\{N_\sigma\},$$

где l_i — квантовые числа, характеризующие состояния оптических электронов примесного центра (локализованного возбуждения); (n_s^i), (v_τ^i) — совокупность квантовых чисел кристаллических и локальных колебаний, N_σ — квантовые числа поля излучения. Для перехода

$$l_1\,(n_s)\,(0)\,\{0\} \to l_0\,(n_s^1)\,(0)\,\{1_\sigma\}$$

уравнения для амплитуд вероятности имеют вид:

$$ih\dot{b}_{l_0(n_s^1)(0)\{1_\sigma\}} = \left[l_0^*(n_s^1)\,(0)\,\{1_\sigma\} \mid \hat{H}' \mid l_1\,(n_s)\,(0)\,\{0\}\right] b_{l_1(n_s)(0)\{0\}} \times$$
$$\times \exp\left\{i\left[\nu_\sigma^- \Omega_{l_1 l_0}^{n_s} + \sum_s \omega_s^{l_0}\,(n_s^1 - n_s)\right] t\right\} \qquad (1а)$$

$$ih\dot{b}_{l_1(n_s)(0)\{0\}} = \sum_{\{n_s^1\}_\sigma} \left[l_1\,(n_s)\,(0)\,\{0\} \mid \hat{H}' \mid l_0\,(n_s^1)\,(0)\,\{1_\sigma\}\right] \times$$
$$\times \exp\left\{i\left[\Omega_{l_1 l_0}^{n_s} - \nu_\sigma + \sum_s \omega_s^{l_0}\,(n_s - n_s^1)\right] t\right\} b_{l_0(n_s^1)(0)\{1_\sigma\}}. \qquad (1б)$$

Здесь $\Omega_{l_1 l_0}^{n_s} = \sum_s n_s\,(\omega_s^{l_1} - \omega_s^{l_0})$ + частота чисто электронного перехода [3],

$\omega_s^{l_1}$, $\omega_s^{l_0}$ — собственные частоты колебаний ядер системы, когда электроны находятся в состояниях l_1, l_0; $(l_1(n_s)(0)\{0\}|\hat{H}'|\, l_0(n_s^1)(0)\{1_\sigma\})$ — матричный элемент энергии взаимодействия поля излучения с молекулой.

Решая систему (1) подстановкой $b_{l_1(n_s)(0)\{0\}} = e^{-\Gamma t}$, где $\Gamma = \frac{1}{\tau}$, легко вычислить амплитуду $b_{l_0(n_s^1)(0)\{1_\sigma\}}$; квадрат модуля которой определяет вероятность рассматриваемого перехода, а следовательно, и форму полосы излучения; второе уравнение системы используется для вычисления Г. При этом для растворов получаем следующее:

1. В предельном случае, когда возбуждение примесной молекулы не сопровождается изменением равновесных положений атомов растворителя, выражение для Г можно записать в виде:

$$\Gamma = G\frac{\pi}{h^2}\rho(\Omega_{l_1 l_0}^{n_s})\int \bar{n}_{\lambda j}^3 |\hat{H}'|^2\, d\Omega, \qquad (2)$$

где $\int d\Omega$ означает интегрирование по всем направлениям и суммирование по поляризациям; $\rho(\nu) = \frac{\nu^2}{(2\pi c)^3}$; $\hat{H}' = (l_0\{1_\sigma\}|\hat{H}'|\, l_1\{0\})$. Из (2) следует, что в случае жестко закрепленных атомов растворителя величина Г для примесной молекулы отличается от Г для свободной молекулы как значением частоты, входящей в выражение для матричного элемента $|\hat{H}'|$, и плотности излучения, так и показателем преломления. При $\bar{n}_{\lambda j} = 1$ и $\Omega_{l_1 l_0}^{n_s} = \nu_{l_1 l_0}$ выражение (2) совпадает с выражением для Г свободной молекулы.

2. Если электронный переход сопровождается значительным смещением атомов растворителя от положений равновесия, Г можно представить в виде

$$\Gamma = \frac{\pi}{h^2} G\left\{\rho\left(\Omega_{l_1 l_0}^{n_s} - A_0\right) + \frac{6B_0^2}{(2\pi c)^3}\right\}\sum_{j=1}^{2}\int \bar{n}_j^3 |\hat{H}'(\Omega_{l_1 l_0}^{n_s} - A_0)|^2\, d\Omega, \qquad (3)$$

где $\bar{n}_j$ — среднее значение коэффициента преломления,

$$A_0 = \frac{1}{2}\sum_s \omega_s^{l_0}(\xi_{sl_0} - \xi_{sl_1})^2, \quad B_0^2 = \sum_s (\omega_s^{l_0})^2\left(\bar{n}_s + \frac{1}{2}\right)(\xi_{sl_0} - \xi_{sl_1})^2,$$

причем ξ_{sl_i} — равновесные положения ядер системы, когда электроны находятся в состоянии l_i. Из выражения (3) следует, что радиационное время жизни примесной молекулы в возбужденном состоянии зависит от природы растворителя, причем эта зависимость проявляется не только через показатель преломления $\bar{n}_j$, но и через величины A_0 и B_0. Так как A_0 практически не зависит от температуры, то, пренебрегая разностью $\omega_s^{l_0} - \omega_s^{l_1}$, находим

$$\Gamma = c_1 + c_2\sum_s\left\{\frac{1}{\exp\left(\frac{h\omega_s^{l_0}}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2}\right\}, \qquad (4)$$

где c_1 и c_2 практически не зависят от температуры. Из (4) следует, что если электронный переход взаимодействует только с оптическими колебаниями решетки, частоты которых порядка 10^{14}, радиационное время жизни примесной молекулы в возбужденном состоянии остается практически постоянным вплоть до комнатных температур; при больших значениях T (когда $h\omega_s^{l_0} < kT$) изменение Г с температурой происходит по линейному закону

$$\Gamma = c_1' + c_2' T.$$

Коэффициент B_0 выражения (3) связан с полушириной полосы люминесценции $\Delta\Omega_0$ соотношением

$$B_0 = \frac{\Delta\Omega_0}{2\sqrt{\ln 2}},$$

поэтому Г может быть выражено через полуширину $\Delta\Omega_0$ в виде:

$$\Gamma = c_1 + c_3(\Delta\Omega_0)^2, \qquad (5)$$

откуда следует, что с увеличением полуширины полосы радиационное время жизни примесной молекулы в возбужденном состоянии убывает.

Температурный ход $\tau(T) = \frac{1}{\Gamma}$, определяемый выражением (4), качественно согласуется с экспериментальными данными Галанина [4], Рау [5], Гавиолы [6].

3. Если электронный переход сопровождается незначительным смещением атомов растворителя от положения равновесия, Г как функция температуры может быть представлена в виде

$$\Gamma = c_4 e^{-g(T)}, \qquad (6)$$

где

$$g(T) = c_5 \sum_s \left\{ \frac{1}{\exp\left(\frac{h\omega_s^{l_0}}{kT}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right\}$$

и c_4, c_5 практически не зависят от температуры.

Рост τ с температурой действительно наблюдался для раствора антрацена в нафталине [7].

Температурный ход величины Г в случае локализованных возбуждений определяется также величиной смещения молекул кристалла от положений равновесия при изменении квантового состояния системы: если электронный переход сопровождается значительным смещением молекул, Г с ростом температуры возрастает (аналитически определяется выражениями, аналогичными (4) и (5)); в случае малых смещений, при учете взаимодействия электронного перехода с акустическими колебаниями, выражение для Г может быть представлено в виде

$$\Gamma = \left[k_1 + k_2 \sum_s \left(\bar{n}_s + \frac{1}{2}\right)\right] \exp\left\{ - \sum_s \left(\bar{n}_s + \frac{1}{2}\right)\left(\xi_{s\,l_0}^{v'_\tau} - \xi_{s l_1}^{0}\right)\right\};$$

при высоких температурах, когда $h\omega_{sl_0}^{v'_\tau} < kT$,

$$\Gamma = k'_1(1 + k'_2 T)\exp(-k_3 T).$$

Здесь $\bar{n}_s = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\omega_{sl_0}^{v_\tau}}{kT}\right) - 1}$, а k_1, k_2, k'_1, k'_2, k_3 — положительные величины, практически не зависящие от температуры.

Полученные выше для Г выражения как в случае примесных центров, так и локализованных возбуждений вычислялись в предположении, что Г определяется только излучением, т. е. что безизлучательные переходы не имеют места или ими можно пренебречь. С повышением же температуры вероятность безизлучательных переходов возрастает [8], поэтому при температурах, при которых безизлучательные переходы играют существенную роль, полученные здесь результаты перестают быть справедливыми.

В заключение выражаю глубокую благодарность А. С. Давыдову за ценные советы и дискуссии при выполнении настоящей работы.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах.— Киев, 1951.
2. Weisskopf V., Wigner E., ZS. f. Phys., **63**, 54 (1930); **65**, 18 (1930).
3. Давыдов А. С., ЖЭТФ, **24**, 197 (1953).
4. Галанин М. Д., Диссертация, Труды ФИАН, 5, 1950; ДАН, **70**, 989 (1950).
5. Rau K. L., Optik, 5, 277 (1949).
6. Gaviola E., Ann. d. Phys., **81**, 681 (1926); ZS. f. Phys., **42**, 853 (1927)
7. Liebson S. H., Elliot J. O., Phys. Rev., **78**, 65 (1950)
8. Давыдов А. С., ЖЭТФ, **24**, 397 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. Д. ГАЛАНИН

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЧАСТИЦ И ЖЕСТКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С 1947 г., когда Кальман [1] предложил использовать люминесценцию нафталина и других органических кристаллов для наблюдения при помощи фотоумножителя сцинтилляций от γ-лучей, методика сцинтилляционных счетчиков получила огромное развитие. Сцинтилляционный счетчик применяется теперь для регистрации всех видов частиц и стал необходимым прибором как в лаборатории, так и в ряде областей техники. В связи с этим исследование процессов возбуждения люминесценции заряженными частицами, а также фотонами и нейтронами приобрело большую актуальность.

Настоящий доклад не ставит своей целью дать сколько-нибудь исчерпывающий обзор очень большой литературы (см., например, [2, 3]). Его задача — указать только на наиболее важные результаты и возникающие в этой области проблемы.

1. Люминесцирующие вещества. Применяемые в сцинтилляционных счетчиках органические вещества можно разделить на два основных класса — чистые кристаллы и растворы. Последние включают кристаллы с примесями, жидкие растворы и твердые растворы в пластмассах. Бóльшая часть кристаллов — ароматические углеводороды. Типичные примеры — нафталин, антрацен, стильбен (дифенилэтилен), толан (дифенилацетилен), хризен, дифенил, терфенил и т. п. Пример кристалла с примесью — нафталин с антраценом. Из жидких растворов наиболее эффективными оказались растворы терфенила и дифенилоксазола в ароматических растворителях. Из пластмасс применяется главным образом полистирол, в который вводятся различные люминесцирующие вещества.

2. Спектры излучения. В ряде работ [4] было показано, что спектры излучения при жестком возбуждении обычно не отличаются от спектров фотолюминесценции. Это довольно тривиальное обстоятельство имеет все же существенное значение, так как оно говорит о том, что последней ступенью процесса возбуждения люминесценции является оптический переход из того же самого возбужденного состояния, которое достигается и при фотолюминесценции.

3. Выход люминесценции. Вопрос о выходе люминесценции, т. е. о доле энергии частицы, преобразующейся в свет,— несомненно наиболее важный вопрос. Этот вопрос по отношению к возбуждению кристаллофосфóров α-частицами уже давно экспериментально исследовался и обсуждался [5]. Величина выхода люминесценции органических веществ при возбуждении заряженными частицами (будем иметь в виду слабо ионизующие частицы, например электрон с энергией порядка 10^6 eV) за последние годы определялась многократно, и порядок величины выхода можно считать хорошо установленным, хотя между данными разных авторов имеются еще довольно значительные расхождения. В табл. 1 приведены значения, полученные для антрацена. В [8] производились измерения средней интенсивности свечения, в [6, 10] — наблюдение отдельных сцинтилляций. Однако расхождение полученных значений, повидимому, нельзя объяснить этим обстоятельством, так как доля длительного свечения в антрацене сравнительно мала [11].

Таблица 1

Выход люминесценции антрацена по данным различных авторов

Выход, %	Автор
1,1÷1,9	Гопкинс [6]
4	Гаррисон [7]
8÷10	Ферст, Кальман и Крамер [8]
3,8	Биркс и Шендрей [9]
1,7±0,7	Галанин и Гришин [10]

Квантовый выход фотолюминесценции антрацена близок к единице. Если эффективность возбуждения разных веществ частицами одинакова, то квантовый выход фо-

олюминесценции данного вещества должен определять его относительный энергети-
ческий выход при жестком возбуждении. Сравнение относительных выходов при
- и фотовозбуждении было произведено недавно для нескольких органических кристал-
лов в работе Чижиковой и автора [12]. Отношение выхода при γ-возбуждении к кван-
товому выходу фотолюминесценции для исследованных органических кристаллов ока-
залось в пределах ошибок одинаковым, что подтверждает предположение об общности
механизма возбуждения этих кристаллов.

4. Зависимость выхода люминесценции от вида и энергии частиц. Зависимость величины сцинтилляций от энергии возбуждающих люминесценцию заряженных частиц (электроны, протоны, дейтоны, α-частицы и более тяжелые ионы) весьма тщательно исследовалась в ряде работ (например [13]). Для электронов с энергией больше $1{,}25 \cdot 10^5$ eV величина сцинтилляций с достаточной точностью пропорциональна энергии. Для сильно ионизующих частиц, например α-частиц или электронов с меньшей энергией, наблюдаются очень сильные отклонения от линейности. Это приводит к тому, что выход люминесценции, например, для α-частиц с энергией порядка $5 \cdot 10^6$ eV в 10 раз меньше, чем для электрона той же энергии.

Важный результат заключается в том, что зависимость величины сцинтилляций от энергии различных заряженных частиц может быть сведена к зависимости от ионизующей способности. Для объяснения этой зависимости Биркс [14, 2] предложил теорию, которая хорошо согласуется с опытом. Биркс предполагает, что причина нелинейной зависимости сцинтилляций от энергии связана с двумя факторами: экситонным характером возбуждения органических кристаллов и образованием «поврежденных» (например ионизованных) молекул при пролете частицы. Предполагается, что захват экситона этими поврежденными молекулами приводит к безизлучательному переходу. Далее делается предположение, что число образовавшихся при пролете частицы экситонов пропорционально удельной потере энергии частицы dE/dx, скажем $1 \cdot dE/dx$, а число поврежденных молекул — $B \cdot dE/dx$. Если отношение вероятности захвата и тушения экситона поврежденной молекулой к вероятности захвата экситона и излучения нормальной молекулой равно k, то удельная флуоресценция dS/dx, т. е. флуоресценция, излучаемая на элементе dx пути частицы, выразится следующим образом:

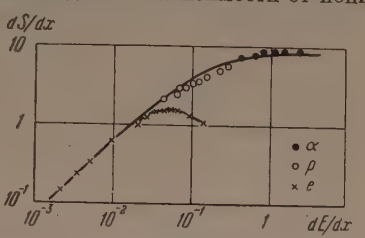


Рис. 1. Зависимость удельной флуоресценции антрацена от удельной потери энергии возбуждающими флуоресценцию частицами (α-частицами, протонами и электронами) по данным [13]

$$\frac{dS}{dx} = \frac{A\dfrac{dE}{dx}}{1 + kB\dfrac{dE}{dx}}. \qquad (1)$$

Константы A и kB можно определить из каких-либо двух опытов с разными частицами, и тогда оказывается, что все результаты, полученные для других частиц для данного вещества, хорошо укладываются в указанную закономерность.

Отклонения, наблюдающиеся для частиц с очень коротким пробегом, остроумно объяснены Биркcом тем, что в случае, когда пробег экситона сравним с пробегом частицы, существенную роль играет граница кристалла, на которой может происходить тушение экситона. На рис. 1 приведены данные для α-частиц, протонов и электронов в антрацене [13]. Кривая вычислена по (1). Отклонения от кривой для электронов малой энергии объясняются как раз указанным обстоятельством.

Заметим, что в своих последних работах (см. [2]) Биркс отказался от представлений об экситоне, заменив его так называемым «первичным фотоном» (см. ниже п. 6).

5. Длительность сцинтилляций. Короткая длительность сцинтилляций в органических кристаллах представляет наиболее важное их преимущество для применения в сцинтилляционных счетчиках по сравнению с неорганическими кристаллами. Подавляющая часть излучения кристаллов и растворов при сцинтилляции имеет длительность порядка времени τ возбужденного состояния при фотофлуоресценции, т. е. обычно порядка 10^{-8} сек. Имеются данные о более длительном свечении малой интенсивности органических кристаллов [11].

С точки зрения теории процесса возбуждения наиболее интересно то, что длительность сцинтилляций, как следует из имеющихся в литературе данных, в большинстве случаев несколько превышает τ фотолюминесценции. В табл. 2 приведены для иллюстрации некоторые данные из [15].

Интересна температурная зависимость длительности сцинтилляций — длительность убывает при уменьшении температуры [16] (рис. 2).

Необходимо отметить, что для всех кристаллов, в большей или меньшей степени, спектры поглощения перекрываются со спектрами излучения. Поэтому происходит реабсорбция люминесценции и возникает вторичная флуоресценция, значительно уве-

личивающая наблюдаемую длительность свечения толстого кристалла. Однако свести различие фото- и γ-люминесценции просто к различному проявлению этого эффекта, повидимому, нельзя. Вместе с тем нужно отметить, что методика измерения длительности коротких импульсов при сцинтилляциях совершенно отлична от методики измерения длительности фотофлуоресценции, измеряемой обычно фазовыми методами. Анализ возможных систематических погрешностей, вносимых различием методик, повидимому, еще не проводился с достаточной тщательностью. С этой точки зрения заслуживает внимания замечание в [15] о том, что значения длительности люминесценции под действием рентгеновых лучей, определенные фазовым методом, совпадают с длительностью фотофлуоресценции, а не с длительностью сцинтилляций.

Таблица 2

Длительность сцинтилляций при люминесценции некоторых органических веществ по данным [15]

Люминесцирующее вещество	τ, 10^{-8} сек	
	у-ф-возбуждение	γ-возбуждение
Антрацен	1,7	3,0
Карбазол	0,7	1,3
Хризен	2,2	2,6
Дифенилацетилен	0,25	0,4
Стильбен	0,31	0,8

6. Теория сцинтилляционного процесса. Задача теории заключается в том, чтобы рассмотреть достаточно детально «механизм» сцинтилляции, т. е., например, такие вопросы, как вклад различных процессов — ионизации, возбуждения, образования экситонов — в энергию сцинтилляций; относительную роль первичных и вторичных частиц, кинетику сцинтилляции и т. п. В первую очередь от теории нужно потребовать объяснения величины абсолютного энергетического выхода и длительности сцинтилляции.

Проблема эта несомненно весьма сложна. Она включает вопрос о распределении ионизационных потерь энергии частицы на потери собственно на ионизацию и потери на возбуждение и вопрос об эффективности возбуждения люминесценции при ионизации и при возбуждении атомов и молекул. Сложность проблемы проистекает из необходимости учитывать вторичные частицы малой энергии. Аналогичная, гораздо более старая, проблема о числе ионов, образуемых движущейся заряженной частицей, до сих пор не решена до конца.

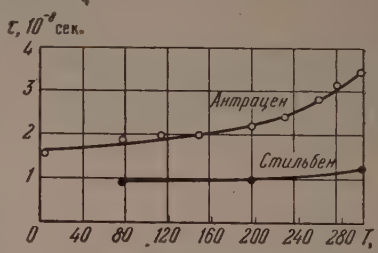


Рис. 2. Зависимость длительности сцинтилляций люминесценции антрацена и стильбена от температуры по данным [16]

Попытка теоретического рассмотрения сцинтилляционного процесса была сделана Биркcом [2]. Основное предположение Биркса заключается в том, что при движении частицы (имеется в виду частица с малой удельной ионизацией) возникает возбуждение, в результате которого излучаются гипотетические «первичные фотоны» с энергией, близкой к энергии ионизации молекул (8 eV). Расход энергии частицы на образование одного первичного фотона предполагается таким же, как на образование одной пары ионов ($x = 30$ eV), т. е. одновременно с парой ионов получается один первичный фотон. Время высвечивания $(t_p)_0$ первичного фотона предполагается таким же, как молекулярное время высвечивания $(t_f)_0$ из обычного возбужденного состояния молекул. Увеличение времени сцинтилляции $(t_I)_t$ («техническое» время высвечивания) по сравнению с $(t_f)_0$ интерпретируется как результат многократной реабсорбции и излучения, причем частота излучения постепенно уменьшается. Тогда среднее число n процессов излучения:

$$n = (t_I)_t / (t_f)_0, \qquad (2)$$

а число фотонов флуоресценции на один первичный фотон:

$$q = q_0^n, \qquad (3)$$

где q_0 — квантовый выход при однократном возбуждении.

Для антрацена, по Биркcу, из экспериментальных данных $(t_f)_0 = 3{,}5 \cdot 10^{-9}$ сек, $(t_I)_t = 27 \cdot 10^{-9}$ сек, $q_0 = 0{,}9$, что дает $n = 7{,}7$, $q = 0{,}44$. Отсюда расход энергии частицы на образование одного фотона люминесценции $\frac{x}{q} = 68$ eV фотон$^{-1}$, что соответствует энергетическому выходу 4,2% в прекрасном согласии с экспериментальными данными Биркса и Шендрая [9].

Таким образом теория Биркса претендует на объяснение двух основных величин — абсолютного выхода и длительности сцинтилляций. Нельзя не отметить, однако, что

исходные предположения этой теории в достаточной степени произвольны и не имеют независимых экспериментальных подтверждений. Это относится не только к количественным предположениям, например, о том, что время высвечивания «первичного фотона» одинаково с временем флуоресценции ($(t_p)_0 = (t_f)_0$), но и к самому представлению об излучении первичного фотона, сопровождающему образование каждой пары ионов. Все данные о люминесценции сложных органических молекул согласуются с представлением о том, что излучение происходит всегда с первого возбужденного электронного уровня, а переход на этот уровень с более высоких происходит безизлучательно.

Проблема едва ли так проста, как можно думать на основании теории Биркса. Это, в частности, следует из соображений, приведенных в работе автора и Гришина [10], в которой сделана попытка проанализировать роль так называемых далеких соударений для возбуждения люминесценции. При этом мы исходили из следующих предпосылок.

Ионизационные потери энергии движущейся заряженной частицы можно разделить на потери на ионизацию и потери на возбуждение. Для органических кристаллов мало вероятно, чтобы ионизация сама по себе была эффективна для возбуждения люминесценции, так как процессы рекомбинации, приводящие к люминесценции органических веществ в конденсированной фазе, повидимому, не известны. Во всяком случае длительность таких процессов должна превышать длительность сцинтилляций. Ионизация приводит к люминесценции только постольку, поскольку при этом получаются вторичные электроны, обладающие некоторой энергией. Возбуждение можно более или менее определенно разделить на два вида: возбуждение при «далеких соударениях», когда молекула возбуждается как целое (например, возбуждается π-электронная система молекулы), и возбуждение при «близких соударениях», когда в первом приближении можно рассматривать соударения с отдельным атомом молекулы, пренебрегая его связями с другими атомами. Вопрос о том, передается ли возбуждение атома всей молекуле, остается открытым. Это — одна из характерных проблем, которые здесь возникают.

Возбуждение при далеких соударениях можно оценить теоретически. Для оценки потерь на возбуждение мы воспользовались теорией Ферми [17]. Для частицы с энергией меньше «черенковской» получается следующее выражение для «удельной флуоресценции», возбуждаемой далекими соударениями с частицей с зарядом e и скоростью $v = \beta c$:

$$\frac{dS}{dx} = \frac{e^2}{v^2}\eta_0\omega_1\int_{\omega_1}^{\omega_2}\frac{\alpha\lambda}{\pi n^2}\left[\ln\frac{4\beta^2}{3{,}17\left(\frac{\rho}{\lambda_0}\right)^2(\beta^2n^2-1)}-\beta^2n^2\right]d\omega, \qquad (4)$$

где η_0— квантовый выход фотофлуоресценции, ω_1— частота длинноволновой границы поглощения, ω_2— частота границы ионизации, α — показатель поглощения, λ — длина волны, деленная на 2π, n — показатель преломления, ρ — величина порядка междумолекулярных расстояний, разграничивающая «далекие» и «близкие» соударения. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать только очень грубую оценку dS/dx. Такая оценка показывает [10], что эта величина может достигать 1% от полных ионизационных потерь. Вопрос о вкладе вторичных частиц и особенно вопрос о зависимости распределения потерь между различными процессами от скорости частицы («функции возбуждения») требуют дальнейшего исследования. Но несомненно, что достаточно полное понимание сцинтилляционного процесса может быть достигнуто именно на этом пути.

7. Люминесценция растворов. Интерпретация явления возбуждения растворов жестким излучением связана с вопросом о переносе энергии возбуждения от растворителя к растворенному люминофору [18]. Изложение этого вопроса выходит за рамки настоящего доклада, и мы ограничимся здесь только несколькими замечаниями.

Заключение о переносе энергии от растворителя к люминофору с необходимостью следует из опытов по жесткому возбуждению растворов [18]. Наблюдаемые на опыте зависимости от концентрации растворов также хорошо согласуются с этим заключением. Однако входящие в формулы константы являются эмпирическими. Между тем, как было показано в работе Беликовой и автора [19], имеется возможность количественно исследовать явление переноса энергии от растворителя при оптическом возбуждении в полосе поглощения растворителя. Поэтому актуальная задача состоит в том, чтобы установить, можно ли свести перенос энергии при жестком возбуждении к тому же самому механизму, с той же самой вероятностью переноса, что и при оптическом возбуждении. Такое сравнение явлений при оптическом и жестком возбуждении должно показать, имеются ли какие-либо особенности переноса энергии от растворителя, специфичные для жесткого возбуждения.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Kallmann H., Natur und Technik, July (1947); Broser I., Herforth L., Kallmann H., Martius V. M., ZS. f. Natur., **3a**, 6 (1949).
2. Birks J. B., Scintillation Counters.— London, 1953; Биркс Дж., Сцинтилляционные счетчики.— ИЛ, М., 1955.
3. Garlick G. F. J., Brit. J. Appl. Phys., **3**, 169 (1952); Blanc D., Detoeuf J. F., Maignan P., J. phys. et rad., **13**, 567 (1952); Nucleonics, **10**, *3*, 32 (1952); **10**, *7*, 46 (1952); Swank R. K., Nucleonics, **12**. *3*, 14 (1954).
4. Milton J. C. D., Hofstadter R., Phys. Rev., **75**, 1289 (1949); Koski W. S., Thomas C. O., Phys. Rev., **79**, 217 (1950); Harrison F. B., Reynolds G. T., Phys. Rev., **79**, 732 (1950).
5. Борн Г., Риль Н., Циммер К., ДАН СССР, **59**, 1269 (1948); Тимофеева Т. В., Изв. АН СССР, Серия физич., **13**, 135 (1949).
6. Hopkins J. I., Rev. Sci. Instr., **22**, 29 (1951).
7. Harrison F. B., Nucleonics, **10**, *6*, 40 (1952).
8. Furst M., Kallmann H., Kramer B., Phys. Rev., **89**, 416 (1953).
9. Birks J. B., Szendrei M. E., Phys. Rev., **91**, 197 (1953).
10. Галанин М. Д., Гришин А. П., ЖЭТФ, **30**, 33 (1956).
11. Jackson J. A., Harrison F. B., Phys. Rev., **89**, 322 (1953); Meyer K. P., Maier A., Helv. Phys. Acta, **28**, 411 (1953); Harrison F. B., Nucleonics, **12**, *3*, 24 (1954).
12. Чижикова З. А., Галанин М. Д., ЖЭТФ, **30**, 187 (1956).
13. Taylor C. J., Jentschke W. K., Remley M. E., Eby F. S., Kruger P. G., Phys. Rev., **84**, 1034 (1951).
14. Birks J. B., Proc. Phys. Soc., **A64**, 874 (1951).
15. Liebson S. H., Bishop M. E., Elliot J. O., Phys. Rev., **80**, 907 (1950).
16. Elliot J. O., Liebson S. H., Ravilious C. F., Phys. Rev., **79**, 393 (1950); Liebson S. H., Nucleonics, **10**, *7*, 41 (1952).
17. Fermi E., Phys. Rev., **57**, 485 (1940); Budini P., Nuovo Cim., **10**, 236 (1953).
18. Kallmann H., Furst M., Phys. Rev., **79**, 857 (1950); **81**, 853 (1951); **85**, 816 (1952); **96**, 902 (1954).
19. Беликова Т. П., Галанин М. Д., Оптика и спектроскопия, **1**, 168 (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ М. Д. ГАЛАНИНА

А. М. Бонч-Бруевич.— Вы привели данные по сравнению длительности сцинтилляций с длительностью свечения при фотовозбуждении и, если я правильно понял, Вы считаете основной причиной различия длительностей реабсорбцию. При этом имелась бы существенная зависимость длительности люминесценции от глубины проникновения возбуждающих частиц; для относительно медленных электронов это время должно было бы приближаться к длительности свечения при фотовозбуждении, что не наблюдается. Далее, в литературе имеются данные, указывающие, что длительность сцинтилляций короче длительности свечения при фотовозбуждении. Мне кажется, что это противоречит представлению о столь существенной роли реабсорбции.

М. Д. Галанин.— Я не говорил так определенно. Я высказал сомнение в том, что действительно ли установлено, что это различие нельзя свести к различию в реабсорбции.

Л. А. Тумерман.— В теории Биркса имеются в виду необратимые или обратимые процессы «порчи»?

М. Д. Галанин.—Насколько можно судить по имеющимся данным, необратимая порча, которая происходит под действием α-частиц, не может объяснить малый выход α-сцинтилляций.

А. Н. Теренин.— Какова Ваша точка зрения на возможность миграции энергии возбуждения в таких растворителях, у которых, в отличие от ароматических, молекулы не образуют устойчивых уровней возбуждения, например в воде, спиртах, CCl_4?

М. Д. Галанин.— Ароматические растворители дают выход сцинтилляций, значительно превышающий выход сцинтилляций у неароматических растворителей. Свечение в неароматических растворителях очень слабое и, возможно, в значительной степени объясняется излучением Вавилова — Черенкова.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. Л. ЛЕВШИН

ВЛИЯНИЕ АССОЦИАЦИИ И ДРУГИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ И ПОГЛОЩЕНИЕ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

1. Введение

Увеличение концентрации люминесцентного вещества в растворе приводит к сильным изменениям оптических свойств раствора. Ранее всего было открыто концентрационное тушение люминесценции, обнаруженное Г. Стоксом [1]. В 1926 г. нами [2] и в 1936 г. Шайбе [3] было обнаружено возникновение новых полос свечения при увеличении концентрации. Ф. Вейгертом и Кепплером [4], А. Карелли и П. Прингсгеймом [5] и нами [6] независимо наблюдалась концентрационная деполяризация свечения растворов красителей, начинающаяся при значительно меньших концентрациях, чем концентрационное тушение. Е. Гавиола [7], В. Шимановский [8] и др. экспериментально установили уменьшение длительности свечения при увеличении концентрации растворов, происходящее обычно медленнее, чем уменьшение выхода люминесценции. Наконец, Сёдербергом [9], ван-дер-Плаатсом [10], нами [11, 12] и Е. Рабиновичем и Л. Эпштейном [13] были обнаружены сильные изменения спектров поглощения растворов красителей при увеличении их концентрации.

Указанные явления рассматривались сначала изолированно. Для их объяснения выдвигались физико-химические и физические гипотезы: гипотеза ассоциации (Ф. Штенгер [14] и Б. Вальтер [15]), электролитической диссоциации (Е. Букингам [16]), ударов второго рода (С. И. Вавилов [17]), индукционного тушения (Ж. Перрен [18]) и др. В последующее время были сделаны попытки интерпретировать концентрационные явления с единой точки зрения: с точки зрения ассоциации (В. Л. Левшин [2, 11]) и с точки зрения передачи энергии в растворе (С. И. Вавилов, М. Д. Галанин [19—21]) (миграционная теория). Ф. Душинским [22] была сделана попытка объединить обе точки зрения.

Целью настоящего доклада является: 1) показать многообразие концентрационных эффектов и различие их природы, 2) подчеркнуть важность физико-химических факторов для построения теории концентрационных эффектов, 3) продемонстрировать на примерах отдельных классов соединений одновременное существование и взаимодействие различных по природе влияний при развитии концентрационных эффектов, 4) указать роль неактивного поглощения и миграции энергии возбуждения в ассоциированных растворах на развитие тушения люминесценции.

2. Различия в развитии концентрационных эффектов, свидетельствующие о различии причин, вызывающих эти эффекты

Изменения оптических свойств растворов при увеличении концентрации в растворе различных веществ протекают по различным законам и нередко в противоположных направлениях. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим некоторые из концентрационных эффектов.

1. Изменение выхода свечения. Изменение выхода протекает крайне разнообразно. В некоторых случаях (например у красителей) выход начинает

уменьшаться лишь с определенной «пороговой» концентрации [17], в других случаях — с самых малых концентраций (ураниловые соединения) [23]; различен и ход тушения. Известен ряд веществ [24, 25], не изменяющих выхода в широком интервале концентраций, наконец, имеются вещества, у которых при увеличении концентрации возникают новые полосы излучения [2] или возникает люминесценция, отсутствующая у слабых растворов [3].

На рис. 1 даны примеры таких противоположных влияний увеличения концентрации на выход свечения различных веществ.

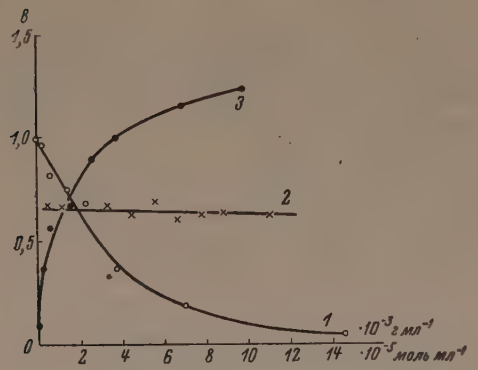


Рис. 1

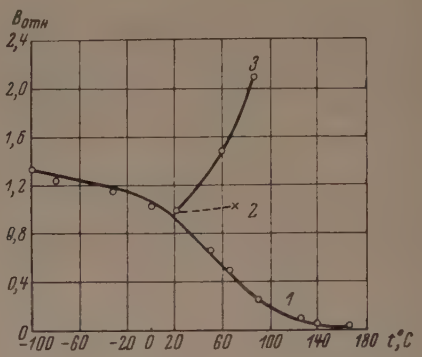


Рис. 2

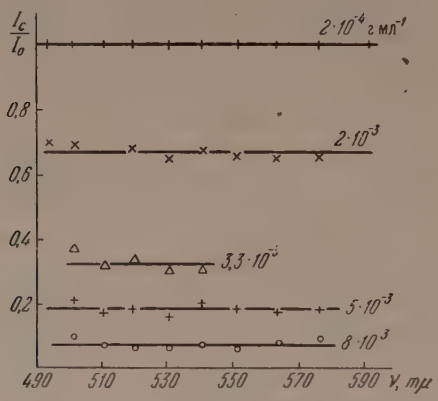


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость выхода люминесценции различных веществ от концентрации: *1* — NH_4-флуоресцеина в сахарном леденце (по В. Л. Левшину), *2* — раствора антрацена в этиловом спирте (по А. А. Шишловскому), *3* — раствора 3,3′-диэтилтиоцианинхлорида в воде, $\lambda_{возб} = 365$ mμ (по Л. Д. Деркачевой). Верхняя шкала на абсциссе относится к кривой *3*

Рис. 2. Зависимость выхода люминесценции красителей от температуры (по В. Л. Левшину): *1* — раствора родамина Б экстра в глицерине ($C = 2 \cdot 10^{-4}$ г мл$^{-1}$), *2* — раствора родулина красного в пропиловом спирте ($C = 9 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$), *3* — раствора NH_4-флуоресцеина в воде ($C = 10^{-2}$ г мл$^{-1}$)

Рис. 3. Отношение интенсивностей при данной концентрации к интенсивности, принятой за единицу, (при $C = 2 \cdot 10^{-4}$ г мл$^{-1}$) в различных участках спектра люминесценции растворов NH_4-флуоресцеина в воде (по В. Л. Левшину)

Повышение температуры также по-разному влияет на выход свечения концентрированных растворов. Наряду с обычным температурным тушением, у ряда веществ наблюдается температурное разгорание свечения (рис. 2).

2. Спектры излучения и поглощения. Спектры люминесценции большинства веществ не зависят от концентрации (рис. 3), что указывает на стабильность осциллятора излучения; однако имеются и противоположные примеры (рис. 4).

Спектры поглощения у большинства веществ претерпевают сильные изменения [11]; так, при увеличении концентрации красителей длинноволновый максимум обычно

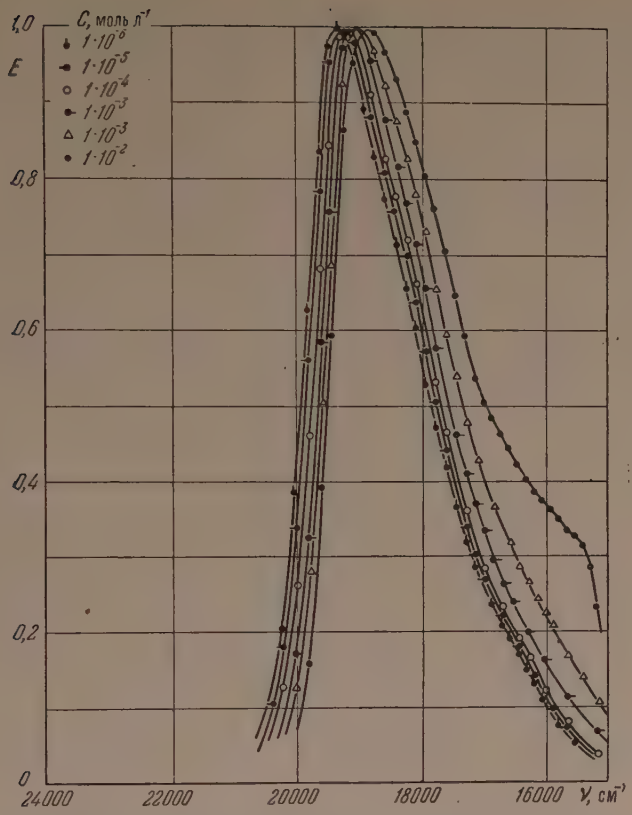


Рис. 4. Влияние изменения концентрации от $1 \cdot 10^{-6}$ до $10 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ на распределение энергии в спектре катиона раствора акридина оранжевого в эфирно-спиртовой смеси (1 : 2) (по В. Цанкеру [32])

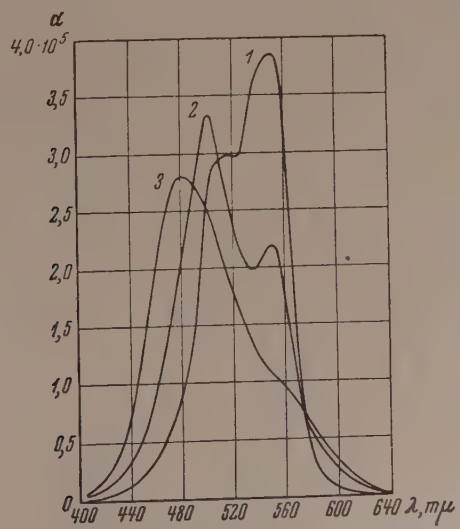


Рис. 5. Влияние концентрации на спектры поглощения раствора 3,3′-диэтилкарботиоцианинхлорида в воде (по Л. Д. Деркачевой): $1 — C = 6{,}6 \cdot 10^{-6}$, $2 — C = 1{,}29 \cdot 10^{-4}$, $3 — C = 2{,}13 \cdot 10^{-3}$ г $мл^{-1}$

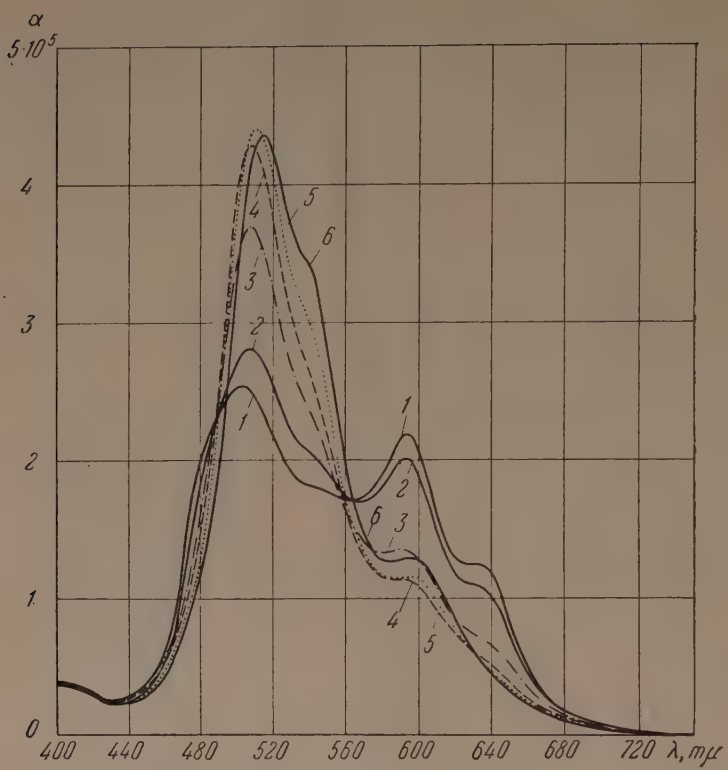


Рис. 6. Зависимость спектра поглощения растворов пинацианола в воде ($C = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$) от температуры (по Л. Д. Деркачевой): *1* — 23,5°, *2* — 40,5°, *3* — 51°, *4* — 60°, *5* — 70,5°, *6* — 80,5°С

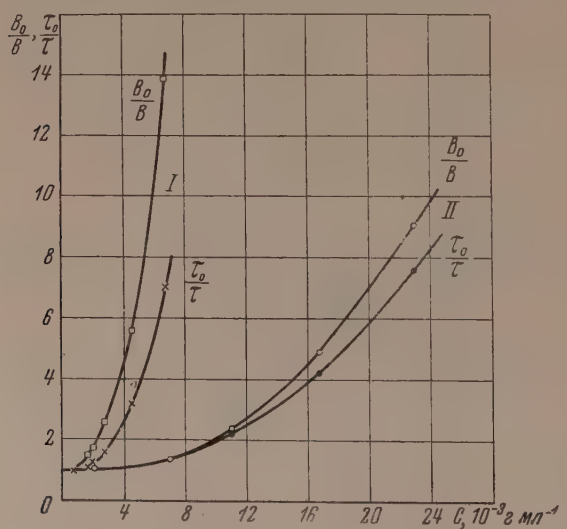


Рис. 7. Зависимость обратных величин относительного выхода и относительной длительности свечения растворов флуоресцеина от концентрации: *I* — водные растворы, *II* — растворы в этаноле (по В. Шимановскому [8])

уменьшается, в то же время на его коротковолновом спаде начинает расти новый максимум, нередко достигающий большего развития, чем первый (рис. 5) [26].

Нагревание растворов приводит к разрушению новых полос и сближению спектров поглощения концентрированных растворов со спектрами слабых растворов (рис. 6) [26].

Полная поглощательная способность вещества в концентрированных растворах может быть как меньше, так и больше поглощательной способности в разбавленных растворах.

Увеличение концентрации уменьшает длительность возбужденного состояния и степень поляризации излучения. Весьма важным обстоятельством для суждения о кинетике тушения является то, что уменьшение длительности возбужденного состояния идет медленнее, чем уменьшение выхода (рис. 7).

Очевидно, что описанные, часто противоположные, влияния концентраций на различные оптические свойства люминесцентных растворов не могут быть сведены к одной общей причине: необходимо допустить существование различных по природе концентрационных дефектов, развивающихся с разной силой в зависимости от свойств вещества и физических условий среды и нередко накладывающихся друг на друга.

3. Недостаточность миграционной теории для истолкования концентрационных эффектов

Наиболее часто встречающееся в литературе объяснение концентрационных эффектов сводится к представлению об индукционной передаче энергии возбуждения от возбужденных молекул к невозбужденным, причем часть актов передачи приводит к тушению. Тушение приводит к укорочению средней длительности возбужденного состояния. Перенос энергии возбуждения на другие молекулы, иначе расположенные в пространстве, приводит к деполяризации излучения. Таким образом, указанная физическая теория в некоторой степени объясняет три влияния концентрации: тушение, деполяризацию и изменение длительности возбужденного состояния.

Несмотря на значительные успехи миграционной теории, нетрудно показать ее недостаточность для объяснения концентрационных эффектов. Заметим прежде всего, что явления тушения не вытекают с необходимостью из передачи энергии от одной молекулы к другой. Так, опыт показывает, что энергия возбуждения несомненно мигрирует в кристаллах у многих веществ, например у антрацена, однако тушения при этом не наблюдается.

Миграционная теория дает истолкование уменьшению длительности свечения и деполяризации, однако изменение длительности свечения идет медленнее, чем изменение выхода. Для устранения этой трудности С. И. Вавиловым была предложена гипотеза о существовании около возбужденной молекулы некоторого минимального объема — «сферы действия», обладающего тем свойством, что присутствие в нем второй молекулы люминофора сразу вызывает тушение люминесценции. Введение понятия о сфере действия предполагает наличие второго процесса тушения, налагающегося на тушение при миграции. Т. Ферстер [27] и М. Д. Галанин [28] сделали попытку дать физическое истолкование существования сферы действия. Однако это истолкование пригодно в основном лишь для сред с большой вязкостью.

Против применения только одной миграционной теории говорят также следующие данные эксперимента: 1) выход свечения многих концентрированных растворов зависит от длины волны возбуждающего света; 2) при повышении температуры концентрированных растворов выход свечения в ряде случаев увеличивается, несмотря на то, что нет никаких оснований ожидать прекращения действия независимого процесса температурного тушения; 3) увеличение концентрации почти во всех случаях вызывает изменение спектров поглощения, указывающее на образование в растворах молекулярных комплексов (рис. 5); 4) в некоторых случаях происходит изменение и спектров излучения (рис. 4), что доказывает изменение излучателя.

Перечисленные опытные данные игнорируются современной теорией миграции. Поэтому представляется желательным попытаться их разъяснить путем учета действия физико-химических факторов, внимание к которым в последнее время было ослаблено. Как будет видно из дальнейшего, понимание процессов тушения и остальных концентрационных эффектов действительно возможно лишь при учете как физических, так и физико-химических изменений, происходящих в растворах при больших концентрациях.

4. Изменения физико-химического состояния люминофоров в концентрированных растворах и их влияние на оптические свойства растворов

Увеличение концентрации люминесцентного вещества приводит к изменению молекулярного поля в растворе, что изменяет взаимодействие молекул растворенного вещества с растворителем и вызывает различные физико-химические изменения раствора. К числу таких изменений принадлежат: 1) изменение степени диссоциации люминесцентного вещества или смещение равновесия таутомерных форм люминесцентных молекул в растворах, 2) обратимое образование димеров и полимеров, 3) изменение сольватной оболочки люминесцентной молекулы, и другие.

В тех случаях, когда эти эффекты имеют место, они порождают новые возможности близкодействия молекул и оказывают влияние на оптические свойства взаимодействующих частиц. Помимо этого, при увеличении концентрации возможно изменение оптических свойств раствора вследствие изменения прямого действия молекулярного поля раствора на излучающие частицы. Количественных расчетов действий этого типа пока не имеется.

Рассмотрим подробнее влияния изменения электролитической диссоциации и возникновения обратимой ассоциации, могущих происходить при повышении концентрации люминофора, на оптические свойства люминесцентных растворов.

Многие люминесцентные вещества представляют собой электролиты, степень диссоциации которых изменяется при увеличении концентрации. Помимо изменения состояния ионизации, вариация pH может приводить к изменению соотношения таутомерных форм, характерных для данного вещества.

Стабильное состояние растворенного вещества наблюдается лишь в известных границах значений концентраций и pH. В общем случае в растворе могут одновременно находиться различные формы вещества, что проявляется в прогрессирующем изменении спектров поглощения и излучения при увеличении концентрации. Если одна из форм растворенного вещества не люминесцирует, то может возникнуть значительное тушение. Изменение длительности возбужденного состояния происходит в соответствии с изменением в растворе соотношения количеств люминесцентных компонентов, различающихся длительностью и интенсивностью свечения. Существенного влияния изменения электролитической диссоциации в концентрированных растворах на оптические свойства раствора можно ожидать в тех случаях, когда преднамеренное изменение pH среды в слабых растворах производит значительное изменение их оптических свойств.

Так, сильное действие pH среды на оптические свойства акридиновых соединений обнаружили Рамар-Люка с сотрудниками [29] и в последнее время подробно исследовал Л. В. Левшин [30].

Перейдем к рассмотрению действия ассоциации частиц люминесцентного вещества. Как показывает опыт, во многих случаях при увеличении концентрации происходит резкое изменение спектров поглощения, даже при наличии в растворе избыточных количеств щелочи или кислоты, исключающих возможность изменения заряда излучающих частиц. Одновременно падает выход свечения. Таким образом, при наличии в растворе ионов только одного сорта все же развивается тушение и происходит изменение спектров поглощения.

Решающее доказательство физико-химического характера наблюдаемого процесса дает повышение температуры; оно одновременно изменяет спектры поглощения, сближая их форму с формой спектров разведенных растворов, и вызывает резкое возрастание выхода свечения.

Описанные явления естественно приводят к представлению об образовании в растворах при больших концентрациях нестойких агрегатов, распадающихся при разведении растворов и при повышении температуры.

Количественное исследование этого процесса проводится путем разложения спектров поглощения на спектры мономеров и димеров (при условии отсутствия более

высоких ассоциатов). Установив по виду спектра поглощения относительные концентрации тех и других, легко вычислить из закона действия масс константу диссоциации, а по изменению спектров с температурой найти энергию диссоциации. Общее уравнение закона действия масс для бинарного раствора мономеров и димеров имеет вид:

$$(1 - x)\, K = 2Cx^2. \tag{1}$$

Здесь C — общая концентрация, x — доля молекул, остающихся в мономерном состоянии, K — константа, имеющая вид:

$$K = Ae^{-E/KT}, \tag{2}$$

где E — энергия диссоциации димеров; константа A зависит от свойств молекул, температуры и вязкости среды и связана с вероятностью рекомбинации мономеров.

Из (2) следует, что

$$\ln K = \ln A - E/kT. \tag{3}$$

Если $\ln K$ при графическом изображении в функции $1/T$ оказывается прямой, то очевидно, что изменения A при изменении температуры и вязкости не существенны. Прямая (3) дает возможность определить энергию диссоциации.

Повышение температуры вызывает распад ассоциатов. О распаде ассоциатов и доле x мономеров в растворе можно судить как по изменению спектров поглощения, так и по нарастанию выхода люминесценции концентрированных растворов, если при расчете выхода внести поправку на одновременно развивающееся температурное тушение, которое можно определить независимо по падению выхода свечения слабых растворов при нагревании.

Указанный метод нахождения степени диссоциации и теплот диссоциации становится непригодным, если в растворах возникают более высокие ассоциаты.

Исследование спектров поглощения показывает, однако, что во многих случаях в значительной области больших концентраций деформация спектра поглощения прекращается; повидимому, в этой области концентраций димеры остаются основными звеньями в образующихся полимерах и в большой степени действуют независимо. Лишь при очень высоких концентрациях наблюдается дальнейшее изменение спектров, соответствующее образованию полимеров с индивидуальными оптическими свойствами.

Естественный вопрос о природе сил, вызывающих соединение одноименно заряженных ионов, в настоящее время разрешается в пользу ван-дер-ваальсовых сил, связанных с взаимодействием облаков π-электронов.

При составлении соответствующих уравнений взаимодействия принимают во внимание силы диполь-дипольного и диполь-квадрупольного взаимодействия, а также силы обычного ядерного и кулоновского отталкивания [31].

Образующиеся димеры и полимеры могут обладать различной люминесцентной способностью. В одних случаях димеризация ведет к тушению, в других — люминесценция возникает только при ассоциации.

Поглощательная способность димеров может быть и меньше и больше поглощательной способности мономеров. Для той частоты, для которой поглощение в спектрах мономеров и димеров одинаково, равенство поглощения сохраняется при всех концентрациях и при всех соотношениях мономеров и димеров, поэтому кривые поглощения для всех концентраций проходят через одну точку. Полосы поглощения в ультрафиолетовой области при ассоциации обычно изменяются меньше, чем полоса в видимой области. Это подтверждает, что силы, вызывающие ассоциацию, развиваются вследствие взаимодействия электронов, дающих поглощение в видимой области, т. е. благодаря взаимодействию облаков π-электронов.

Таким образом, ассоциационная теория объясняет развитие тушения, появление новых полос свечения в концентрированных растворах, изменения спектра поглощения, увеличение выхода при нагревании концентрированных растворов и сближение формы их спектров со спектрами слабых растворов. Несовпадение спектров поглощения димеров и мономеров объясняет различие хода тушения при возбуждении люминесценции светом различных длин волн.

Излучение концентрированных растворов веществ, дающих нелюминесцентные ассоциаты, приписывается остаточным мономерам. Поэтому наблюдающееся на опыте укорочение средней длительности свечения и деполяризацию свечения в чисто ассоциационной теории тушения приходится приписывать специфическому действию изменения молекулярного поля на возбужденные мономеры. Хотя подобное действие возможно, однако эти эффекты естественнее связывать с миграцией энергии возбуждения на ассоциированные частицы. Этот взгляд будет подробно рассмотрен ниже.

Таблица 1

Основные признаки, определяющие тип процессов, возникающих при увеличении концентрации растворов

Типы процессов	Спектры		Выход люминесценции	Длительность возбужденного состояния
	поглощения	излучения		
Миграция энергии	а) не изменяется; б) слабо изменяется при повышении температуры	а) не изменяется; б) слабо изменяется при повышении температуры; в) не зависит от λ возбуждающего света	а) уменьшается; б) тушение не зависит от λ возбуждающего света и усиливается при повышении температуры	а) уменьшается пропорционально выходу; б) объяснение более медленного уменьшения требует специальных гипотез
Изменение pH среды при увеличении концентрации	а) изменяются; б) аналогичные изменения могут быть получены со слабыми растворами путем изменения pH среды; в) влияние температуры связано с изменением pH		а) изменяется; б) при повышении температуры наблюдается температурное тушение; в) зависит от λ возбуждающего света	а) изменяется в соответствии с содержанием различных форм люминесцентного вещества; б) зависит от λ возбуждающего света
Ассоциация частиц люминесцентного вещества	а) изменяется; б) изменения не могут быть получены в слабых растворах изменением pH; в) при повышении температуры форма спектров сближается с формой спектров слабых растворов	а) не изменяется, если димеры не люминесцируют; б) изменяется, если димеры люминесцируют; в) в последнем случае зависят от λ возбуждающего света и температуры	а) уменьшается, если димеры не люминесцируют; в этом случае при нагревании температурное тушение идет медленнее в концентрированных растворах, чем в слабых; часто наблюдается разгорание; б) выход зависит от λ возбуждающего света	а) у веществ, имеющих несветящиеся ассоциаты, уменьшается вследствие миграции энергии возбуждения на ассоциаты; б) при образовании светящихся ассоциатов длительность изменяется

5. Характерные признаки различных типов концентрационных эффектов и определение по ним природы этих эффектов

При решении вопроса о природе наблюдаемого концентрационного эффекта (миграция энергии, ассоциация молекул, изменение pH среды) уверенные результаты можно получить лишь при рассмотрении комплекса признаков. Каждый из признаков в отдельности обычно недостаточен. В качестве контрольных оптических признаков могут служить:

1. Изменения спектра поглощения: а) при увеличении концентрации, б) у концентрированных растворов при изменении температуры, в) у слабых и концентрированных растворов при изменении pH среды.

2. Изменение спектров излучения: а) при увеличении концентрации, б) у концентрированных растворов при изменении длины волны возбуждающего света, в) у концентрированных растворов при изменении температуры, г) у слабых и концентрированных растворов при изменении pH среды.

3. Изменение и закон изменения выхода люминесценции: а) при увеличении концентрации, б) при изменении температуры, в) при изменении длины волны возбуждающего света.

4. Изменение длительности возбужденного состояния при увеличении концентрации растворов и отношение длительностей свечения и выходов свечения при изменении концентрации растворов.

В табл. 1 приведены характерные признаки различных типов концентрационных эффектов, позволяющие определить их природу.

6. Природа концентрационных эффектов у некоторых классов люминесцентных веществ

1. Акридиновые соединения. Концентрационное тушение у акридиновых соединений развито слабо. Многие из них хорошо люминесцируют в твердом кристаллическом состоянии. Увеличение концентрации часто приводит к сильному изменению спектров поглощения и изменяет спектр излучения. Эти изменения в основном обусловлены изменением pH среды, однако в ряде случаев наблюдается также образование ассоциатов. Образующиеся ассоциаты имеют свой спектр излучения. Наличие значительного изменения длительности возбужденного состояния, непропорционального изменению выхода, говорит в пользу существования также и миграционного тушения.

2. Ксантеновые красители. У красителей этого типа ярко проявляются свойства, указывающие на возникновение ассоциатов в концентрированных растворах.

Однако у ксантеновых красителей, так же как у акридиновых красителей, происходит укорочение свечения при тушении, непропорциональное изменению выхода. Повидимому, и у них часть тушения связана с миграцией энергии на ассоциированные молекулы.

Ф. Форстер [27] считает природу тушения водных и спиртовых растворов ксантеновых красителей различной. Однако различие эффекта в спиртовых и водных растворах лишь количественное: образование ассоциатов в спирте и глицерине происходит при бо́льших концентрациях, чем в воде.

3. Цианиновые красители. Цианиновые красители дают особенно яркий пример концентрационных эффектов, вызванных ассоциацией. При увеличении концентрации происходят резкие изменения спектров люминесценции и поглощения в водных растворах. В растворе присутствуют не только димеры, но и полимеры, состоящие из огромного числа молекул. Увеличение концентрации в ряде случаев является причиной появления люминесцентной способности. Разрушение ассоциатов при нагревании и разведении растворов и постепенный переход от высших ассоциатов к низшим дают сложный температурный ход изменения отдельных максимумов кривых поглощения. В некоторых случаях приходится также учитывать возможность миграционного тушения. Последнее тем более вероятно, что спектры поглощения и люминесценции полимеров сильно перекрываются.

7. Развитие ассоциационной теории концентрационного тушения введением в нее представления о миграции энергии возбуждения

Основным выводом из проведенного в предыдущем разделе рассмотрения концентрационных эффектов у различных классов люминесцентных веществ является утверждение, что ни в одном из соединений не наблю-

дается какой-либо один чистый тип концентрационных влияний. В большей или меньшей степени одновременно протекают процессы нескольких типов. Исходя из этого, мы сделаем попытку теоретически объединить действие ассоциации молекул и миграции энергии возбуждения. Возьмем следующие исходные положения для развития теории:

1) поглощают как мономеры, так и полимеры; спектры поглощения их различны;

2) поглощение света мономерами приводит к люминесценции; поглощение света полимерами не дает люминесценции;

3) за время возбужденного состояния часть мономеров передает энергию возбуждения полимерам, что приводит к тушению; передача энергии возбуждения от мономеров к мономерам в первом приближении может не учитываться.

Подобного рода представления были высказаны в свое время Душинским [22]. Отличие наших исходных положений от положений Душинского заключается в том, что последний не учитывал неактивного поглощения возбуждающего света ассоциированными молекулами и сводил действие агрегатов только к тушению передаваемой им энергии возбуждения. Поэтому в теории Душинского длительность возбужденного состояния изменяется пропорционально изменению выхода, что на опыте не оправдывается. Вводимое нами представление объясняет уменьшение длительности возбужденного состояния при увеличении концентрации, причем уменьшение длительности происходит медленнее, чем изменение выхода свечения.

Рассмотрим вопрос подробнее. В водных растворах многих красителей при значительных концентрациях степень ассоциации велика; вследствие этого ассоциаты поглощают значительную долю энергии возбуждающего света. Это неактивное поглощение вызывает сильное тушение. Другая часть тушения обусловлена миграцией энергии с возбужденных мономеров на нелюминесцирующие полимеры. Сохраняющееся свечение является люминесценцией мономеров, не успевающих передать энергию полимерам.

Уменьшение выхода свечения и длительности возбужденного состояния с увеличением концентрации в указанных условиях в первом приближении должно протекать следующим образом:

$$\frac{B}{B_0} = \frac{xK_м}{xK_м + (1-x)K_д}(1-p), \tag{4}$$

и

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\tau_1}{\tau_0 + \tau_1} = 1 - p, \tag{5}$$

где B_0 и B — выходы свечения мономеров вне области тушения и при тушении, τ_0 и τ — длительности возбужденного состояния без учета миграции и с ее учетом, τ_1 — средняя длительность передачи энергии от возбужденных мономеров к ассоциатам, $K_м$ и $K_д$ —коэффициенты поглощения мономеров и ассоциатов при монохроматическом возбуждении, x и $1-x$ — относительное количество растворенного вещества (по массе), приходящееся на долю мономеров и ассоциатов, p — доля возбужденных молекул, передающих свою энергию ассоциатам (она является сложной функцией расстояния между мономерами и полимерами в растворе, а следовательно, и функцией концентрации). B/B_0 и τ/τ_0 уменьшаются с увеличением концентрации, p — при увеличении концентрации быстро возрастает. Суммарное уменьшение B/B_0 согласно формуле (4) идет скорее, чем уменьшение τ/τ_0, так как оно в значительной мере вызывается непосредственным неактивным поглощением ассоциатов, что учитывается первым множителем формулы (4).

В спиртовых растворах ассоциация невелика, поэтому неактивное поглощение незначительно. Спектры поглощения заметно изменяются

только при больших концентрациях. Поскольку второе слагаемое знаменателя в формуле (4) в большом интервале концентраций остается малым по сравнению с первым, первый множитель левой части формулы (1) близок к единице; B/B_0 и τ/τ_0 изменяются практически одинаково. Тушение идет медленнее, чем в воде, но все же имеет место, в соответствии с присутствием в (4) множителя $(1-p)$, учитывающего возможность передачи энергии на ассоциированные молекулы.

Вопрос о передаче энергии возбуждения от мономеров к мономерам мы не рассматривали. Однако не исключена возможность, что такая передача может привести к дополнительному тушению, а также соответственному изменению длительности свечения. Подобный процесс легко может возникать в бинарных растворах двух веществ с налагающимися спектрами поглощения и излучения и сильно отличающихся по люминесцентной способности, например в водных растворах смеси флуоресцеина и эритрозина.

В заключение приведем оценку величин p и $1-x$ для водных и спиртовых растворов флуоресцеина, пользуясь данными В. Шимановского (рис. 6) и формулами (4) и (5). Полученные таким образом значения вероятности передачи энергии с мономеров на димеры p даны в табл. 2. Далее, пользуясь значением p, по (4) и (5) мы вычисляли ход тушения вследствие неактивного поглощения, определяемый первым множителем правой части выражения (4). Эти данные также приведены в четвертой графе табл. 2.

Если предположить, что $K_м$ и $K_д$ в условиях опыта Шимановского были приблизительно равны, то значения величин четвертой графы представляют собой также значения x, а $1-x$ — долю димеров в растворах (пятая графа). Тогда $C\,(1-x)$ будет концентрацией димеров в растворе.

Таблица 2

Тушение люминесценции растворов флуоресцеина вследствие миграции энергии на димеры и вследствие неактивного поглощения

Растворы флуоресцеина	C, 10^{-3} г мл$^{-1}$	p	Тушение вследствие неактивного поглощения x	Доля димеров $1-x$	$C(1-x)\cdot 10^3$
В воде	2	0,27	0,72	0,28	0,55
	4	0,58	0,54	0,46	1,82
	6	0,81	0,52	0,48	2,90
	7	0,87	0,50	0,50	3,50
В этаноле	8	0,33	0,96	0,04	0,32
	12	0,58	0,86	0,14	1,63
	16	0,75	0,90	0,10	1,60
	20	0,83	0,85	0,15	3,00
	24	0,88	0,84	0,16	3,84

Из табл. 2 следует, что при одинаковых концентрациях димеров в водных и спиртовых растворах (цифры последнего столбца) вероятности передачи энергии возбуждения p с мономеров на димеры как в спиртовых, так и в водных растворах оказываются приблизительно одинаковыми. Это заключение может оказаться неточным вследствие сделанного предположения о равенстве $K_м$ и $K_д$ в опытах В. Шимановского [18], а также и вследствие возможной неточности самого опыта; однако приведенные рассуждения дают метод нахождения зависимости p от расстояния мономеров от димеров в разных средах.

Целью доклада было подчеркнуть важную роль физико-химических факторов в развитии концентрационных эффектов. В трех следующих

докладах [30, 33, 34], к которым наш доклад служит введением, этот вопрос будет подробно рассмотрен для конкретных типов люминесцентных соединений.

Ассоциационная теория концентрационных эффектов в настоящее время находится еще в начале своего развития. Ее дальнейшие задачи очевидны: на основе определяемых опытом величин сил ассоциации требуется установить их природу и дать теоретический расчет их величин, исходя из строения соответствующих молекул. Эти результаты позволят сделать заключения о кинетике размена энергии возбуждения в ассоциированных молекулах и о структуре излучающих групп в молекулах.

Сложность возникающих в растворах ассоциатов и специфичность взаимодействия их с растворителем создают значительные трудности развития теории, но эти трудности не имеют принципиального характера и рано или поздно будут преодолены.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии Наук СССР
и
Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Stokes G., Phil. Trans., **143**, 421, 463 (1852).
2. Левшин В. Л., ZS. f. Phys., **43**, 230 (1927).
3. Scheibe G. u. andere, ZS. ang. Chem., **49**, 563 (1936).
4. Weigert F., Käppler G., ZS. f. Phys., **25**, 106 (1924).
5. Carrelli A., Pringsheim P., ZS. f. Phys., **18**, 317 (1928).
6. Левшин В. Л., ZS. f. Phys., **26**, 274 (1924).
7. Gaviola E., ZS. f. Phys., **35**, 748 (1926); **42**, 853 (1927); Ann. d. Phys., **81**, 681 (1926).
8. Szymanowski W., ZS. f. Phys., **95**, 440 (1935); **95**, 460 (1935).
9. Söderberg B., Ann. d. Phys., **41**, 381 (1913).
10. Van-der Plaats B., Ann. d. Phys., **47**, 424 (1915).
11. Левшин В. Л., ЖФХ, **6**, 1 (1935); Acta Phys.-chim. URSS, *1*, 685 (1935).
12. Левшин В. Л., ЖФХ, **6**, 991 (1935); Acta Phys.-chim. URSS, *2*, 221 (1935).
13 Rabinowitch E., Epstein L., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 69 (1941).
14. Stenger F., Wied. Ann., **28**, 20 (1886).
15. Walter B., Ann. d. Phys., **34**, 316 (1889).
16. Buckingham E., ZS. f. phys. Chem., **14**, 129 (1894).
17. Вавилов С. И., ZS. f. Phys., **31**, 750 (1925).
18. Perrin J., C. R., **184**, 1097 (1927).
19. Perrin F., Ann. d. Phys., **17**, 283 (1932).
20. Вавилов С. И., ЖЭТФ, **13**, 13 (1943).
21. Вавилов С. И., Микроструктура света, гл. 3.— Изд. АН СССР, М.—Л. 1950; Собр. соч., т. II, стр. 340.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1951.
22. Душинский Ф., ДАН СССР, **14**, 73, 179 (1937).
23. Вавилов С. И., Левшин В. Л., **48**, 397 (1928).
24. Шишловский А. А., ЖЭТФ, **7**, 1212 (1937).
25. Пеккерман Ф. М., ДАН СССР, **52**, 409, 773 (1946).
26. Деркачева Л. Д., Диссертация, МГУ, 1955.
27. Förster Th., Naturwiss., **33**, 166 (1946); Ann. d. Phys., **2**, 55 (1947); Fluoreszenz organischen Verbindungen.— Göttingen, 1951.
28. Галанин М. Д., ЖЭТФ, **28**, 485 (1955).
29. Ramart-Lucas P. et coll., Mém. prés. Soc. chim., **8**, 554 (1946).
30. Левшин Л. В., см. настоящий номер журнала, стр. 419.
31. Shapperd S., Rev. Mod. Phys. **14**, 303 (1942).
32. Zanker V., ZS. f. phys. Chem., **200**, *5/6*, 250 (1952).
33 Левшин В. Л. и Баранова Е. Г., см. настоящий номер журнала, стр. 424.
34. Деркачева Л. Д., см. настоящий номер журнала, стр. 410.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ В. Л. ЛЕВШИНА

Б. Я. Свешников.— Возрождаете ли Вы теорию Душинского полностью?

В. Л. Левшин.— Я предусматриваю собственное неактивное поглощение димеров, которое ранее было единственным фактором в ассоциационной теории тушения, и миграцию энергии возбуждения на ассоциаты, предложенную Душинским.

А. Н. Теренин.— В. Л. Левшин правильно ставит вопрос о границах применимости концепции переносного механизма и возможности применения гипотезы об ассоциации молекул для объяснения концентрационного тушения и других явлений. При образовании кристаллов некоторых веществ (антрацен) ликвидируется концентрационное тушение, имеющее место в концентрированных растворах. Аналогично этому, если димеры не способны светиться, то при дальнейшей агрегации, имеющей упорядоченный характер, может снова возникнуть способность к свечению.

Второй вопрос, на котором я хотел остановиться,— вопрос о влиянии ассоциации разнородных молекул. К явлениям тушения посторонними молекулами, интерпретируемым индуктивным механизмом, можно применять иногда ту концепцию, которую в свое время выдвинул для концентрационного тушения растворов А. В. Банов. Он доказывал, что при прибавлении к раствору красителя солей происходит тушение красителя за счет его агрегации. Этот фактор, т. е. изменение состояния агрегации растворенных молекул красителя при прибавлении второго компонента; этот эффект до сих пор недостаточно учитывался.

Можно привести пример из наших опытов по активации люминесценции растворов хлорофилла и его аналога — фталоцианина магния — в ароматических углеводородах: бензоле и др. Выход люминесценции у этих растворов сравнительно небольшой. Но достаточно прибавить следы полярных молекул, которые образуют некоторый комплекс с цианином и хлорофиллом, как коэффициент поглощения возрастает и выход люминесценции увеличивается примерно в пять раз. Вероятно, присутствующие в бензольном или толуольном растворе димеры или другие агрегаты с почти тождественными спектрами в результате присоединения полярных молекул получают мономерную форму, что и вызывает повышение выхода и некоторое изменение коэффициента поглощения, т. е. сил осцилляторов.

Задача заключается в распространении исследований не только на случаи одинаковых молекул (т. е. примеры концентрационные), но и на случаи молекулярной ассоциации разнородных молекул.

М. Д. Галанин.— Большая область концентрационных эффектов при люминесценции растворов объясняется физико-химическими изменениями растворенного вещества. Поэтому нельзя считать эти явления побочными. Однако, с другой стороны, многие концентрационные эффекты объясняются переносом энергии возбуждения и сейчас уже известны свойства молекул, при которых возможен перенос энергии.

Физико-химические изменения по своей природе гораздо сложнее, и потому мы до сих пор не можем еще сказать, какими свойствами должны обладать молекулы, чтобы наступала обратимая димеризация или электролитическая диссоциация. К сожалению, почти во всех исследованиях влияния физико-химических факторов на люминесценцию не учитываются явления переноса энергии.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Л. Д. ДЕРКАЧЕВА

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ ЦИАНИНОВОГО РЯДА

Увеличение концентрации красителей в растворах нередко сопровождается изменением оптических свойств: изменяются выход люминесценции, длительность возбужденного состояния, происходит деполяризация люминесценции, изменяются спектры поглощения, а иногда и спектры люминесценции растворенных веществ.

Концентрационные изменения оптических свойств растворов (при исключении изменений, возникающих в результате образования новых химических соединений) могут быть вызваны физическим или физико-химическим взаимодействием между молекулами или ионами вещества. Изменения оптических свойств, связанные с чисто физическим взаимодействием, хорошо изучены и теоретически и экспериментально: мы имеем в виду теорию резонансной миграции энергии, развитую С. И. Вавиловым и его учениками, и ее подтверждение экспериментальным изучением концентрационного тушения, деполяризации и уменьшения длительности возбужденного состояния. Изменения оптических свойств, связанные с физико-химическим взаимодействием молекул, изучены в меньшей степени, хотя они встречаются чаще, чем изменения, вызванные чисто физическим взаимодействием. Наиболее важным физико-химическим процессом, сильно влияющим на оптические свойства, в частности на люминесценцию, является ассоциация молекул или ионов растворенного вещества. Взаимодействие между ассоциирующими молекулами не является обычным химическим взаимодействием. Возникает иной вид связи между молекулами, который и обусловливает интерес физиков к явлениям ассоциации.

Изучение вопроса о характере ассоциации молекул красителей можно проводить двумя путями: 1) изменяя среду, в которой происходит ассоциация, и выявляя те свойства среды, которые влияют на ход ассоциации, и 2) закономерно изменяя химический состав исследуемого объекта и связывая ассоциативные свойства со строением молекул. По этим двум путям и проводилось наше исследование ассоциации цианиновых красителей.

Вопрос о роли среды для возможности ассоциации молекул цианиновых красителей поднимается не впервые. В работах по изучению свойств цианиновых красителей Шайбе [1, 2] неоднократно упоминал, что ассоциация цианиновых красителей происходит только в водных растворах. Мы попытались проверить это положение, исследуя концентрационные изменения свойств псевдоизоцианина в разных растворителях.

Как было установлено Шайбе [2], ассоциация происходит между одноименными, положительно заряженными ионами красителя. Следовательно, силы, обусловливающие ассоциацию, должны преодолеть кулоновское отталкивание. Кулоновское отталкивание между катионами красителя, очевидно, будет тем меньше, чем больше диэлектрическая постоянная растворителя. Таким образом, должна существовать связь между способностью красителя к ассоциации и диэлектрической постоянной растворителя: в растворах с большей диэлектрической постоянной должна быть более активная ассоциация, с меньшей — более слабая ассоциация.

Руководствуясь этими соображениями, мы исследовали концентрационные изменения свойств псевдоизоцианина в растворителях, значения диэлектрической постоянной которых довольно сильно различались: в воде ($\varepsilon = 81$), глицерине ($\varepsilon = 56{,}2$), этиловом спирте ($\varepsilon = 27{,}8$).

Спектр поглощения* псевдоизоцианина в этиловом спирте представлен на рис. 1. При увеличении концентрации псевдоизоцианина в растворе в 300 раз спектр остается неизменным. При повышении температуры раствора с 20 до 60° форма спектра также не изменяется. Все это указывает на то, что в этиловом спирте молекулы псевдоизоцианина находятся в мономерном состоянии.

Иная картина наблюдается при увеличении концентрации псевдоизоцианина в глицериновом растворе**, что видно из рис. 2. При малых

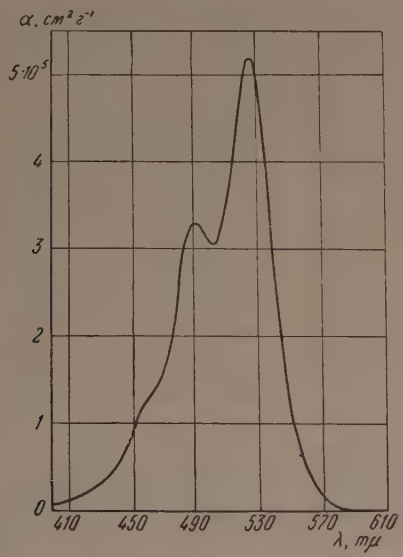


Рис. 1

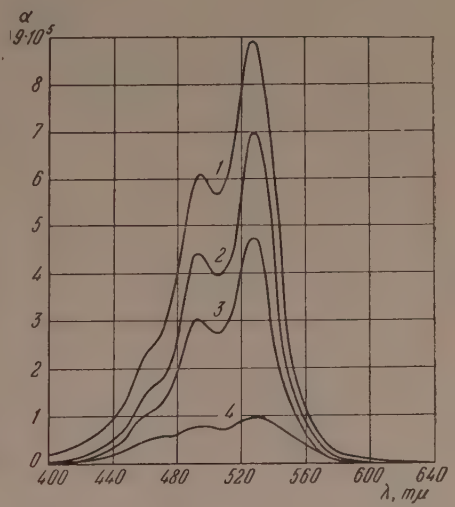


Рис. 2

Рис. 1. Спектр поглощения раствора псевдоизоцианина в этиловом спирте при концентрациях: $1{,}1\cdot10^{-5}$, $2{,}2\cdot10^{-4}$, $3{,}59\cdot10^{-3}$ моль $л^{-1}$

Рис. 2. Изменение спектра поглощения раствора псевдоизоцианина в глицерине при изменении концентрации псевдоизоцианина: *1* — $C = 6\cdot10^{-6}$, *2* — $C = 1{,}18\cdot10^{-4}$, *3* — $C = 1{,}96\cdot10^{-3}$, *4* — $C = 1{,}1\cdot10^{-2}$ моль $л^{-1}$

концентрациях красителя (кривая *1*) спектр поглощения раствора псевдоизоцианина в глицерине совпадает по форме со спектром поглощения растворов псевдоизоцианина в этиловом спирте. Исходя из этого совпадения, можно считать, что и в слабом глицериновом растворе молекулы псевдоизоцианина находятся в мономерном состоянии. Увеличение концентрации псевдоизоцианина в растворе приводит к значительному падению поглощения по всему спектру. При больших концентрациях псевдоизоцианина в том же растворителе обнаруживается и изменение формы спектра, которое отчетливо видно на рис. 3, где масштаб по оси ординат увеличен. На этом рисунке (кривая *1*) приведен спектр поглощения раствора псевдоизоцианина в глицерине при $C=4{,}55\cdot10^{-2}$ моль $л^{-1}$. Он значительно отличается от спектра разбавленного глицеринового раствора (кривая *3*). Существенные изменения спектра поглощения раствора псевдоизоцианина в глицерине при изменении концентрации красителя можно объяснить, предположив образование ассоциированных групп молекул, спектр поглощения которых отличен от спектра мономерных молекул. Вычитая из общей полосы поглощения концентрированных растворов (кривая *1* на рис. 3) мономерную часть (кривая *3*), мы получили спектр поглощения, характе-

* Исследования спектров поглощения проводились на спектрофотометрах СФ-2М и СФ-4.

** Глицерин тщательно очищался от воды и других примесей путем двойной перегонки под вакуумом.

ризующий молекулярные ассоциаты (кривая 2). Разложение спектра осуществлялось в предположении, что в области главного мономерного максимума (λ=528 mμ) ассоциаты не поглощают. Спектр поглощения ассоциатов во всем интервале измеренных концентраций не изменяется по форме, меняясь только по величине, в силу увеличения степени ассоциа-

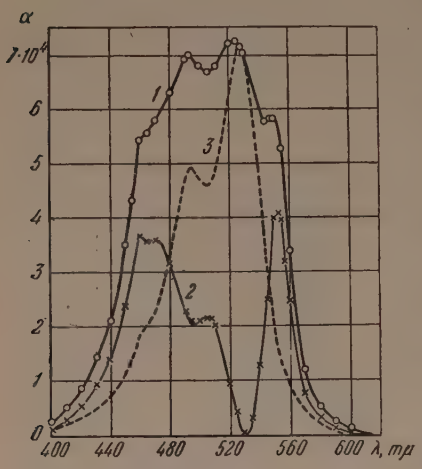


Рис. 3

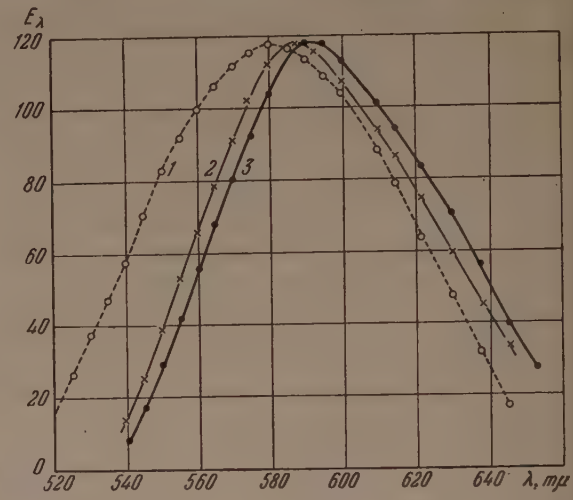


Рис. 4

Рис. 3. Разделение полосы поглощения псевдоизоцианина в глицериновом растворе красителя при концентрации $4{,}55\cdot10^{-2}$ моль $л^{-1}$ (кривая *1*) на мономерную (кривая *3*) и ассоциированную (кривая *2*) части

Рис. 4. Изменение спектра люминесценции раствора псевдоизоцианина в глицерине при изменении концентрации красителя: *1* — $C = 9{,}1\cdot10^{-4}$, *2* — $C = 8{,}3\cdot10^{-3}$, *3* — $C = 2{,}54\cdot10^{-2}$ моль $л^{-1}$

ции раствора. Это свидетельствует о наличии в растворе только одного сорта молекулярных агрегатов и подтверждает правильность способа выделения спектра поглощения ассоциатов.

Соотношение площадей спектров поглощения мономеров и ассоциатов показывает, что поглощательная способность ассоциатов меньше поглощательной способности мономеров. Зная коэффициент уменьшения поглощательной способности, поглощательную способность мономеров и суммарную поглощательную способность раствора псевдоизоцианина, можно рассчитать степень ассоциации раствора (в %) при различных концентрациях. Расчет степени ассоциации можно провести также и по изменению коэффициента поглощения в мономерном максимуме при λ=528 mμ в зависимости от концентрации красителя*. Данные расчетов приведены в таблице.

Для вычисления порядка ассоциации, т. е. числа молекул, образующих ассоциированную группу, мы применили закон действия масс:

$$C_M^x = kC_A e^{-\frac{Q}{RT}},$$

где C_M—концентрация мономерных молекул, $C_A = C - C_M$—концентрация ассоциированных молекул, x — порядок ассоциации, k — коэффициент пропорциональности (константа равновесия), Q — теплота диссоциации, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная.

* Оба метода не являются независимыми. Расчет проведен двумя способами для уточнения результатов.

При постоянной T имеем:

$$x \lg C_M - \lg C_A = \text{const}.$$

Среднее значение x получилось равным 2,1 (точность ~15 %). Таким образом, при увеличении концентрации глицеринового раствора происходит димеризация ионов псевдоизоцианина.

Тот факт, что значение порядка ассоциации получается разумным, подтверждает правильность примененного способа разложения спектра

Степень ассоциации (в %) молекул псевдоизоцианина в глицериновом растворе красителя, рассчитанная двумя методами

Концентрация псевдоизоцианина в растворе, моль $л^{-1}$	По падению мономерного максимума	Исходя из сравнения площадей кривых поглощения мономеров и ассоциатов	Среднее значение степени ассоциации
$6{,}1 \cdot 10^{-6}$	0	0	0
$1{,}18 \cdot 10^{-4}$	21,2	24,5	22,7
$1{,}96 \cdot 10^{-3}$	47,4	50,0	48,7
$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	88,8	87,9	88,3
$4{,}55 \cdot 10^{-2}$	91,5	90,9	91,2

поглощения на мономерную и ассоциированную части и оправдывает искусственность предположения об отсутствии поглощения ассоциатов в мономерном максимуме.

При увеличении концентрации псевдоизоцианина в глицериновом растворе красителя, наряду со значительными изменениями спектра поглощения, наблюдаются также изменения спектра люминесценции* (рис. 4). Увеличение концентрации красителя в растворе приводит к смещению спектра люминесценции в сторону длинных волн. Можно представить, что ассоциированные образования молекул сами обладают люминесцентной способностью, причем полоса люминесценции ассоциатов сдвинута в сторону длинных волн по сравнению со спектром люминесценции мономеров. Наблюдаемый постепенный сдвиг спектра объясняется тем, что по мере возрастания концентрации раствора в излучении все большее участие принимают люминесцирующие ассоциаты.

Проведенные нами опыты показали, что не только псевдоизоцианин, но и некоторые другие красители цианинового ряда способны ассоциировать в глицерине. Следовательно, вода не занимает исключительного места в ряду растворителей для возникновения ассоциации у цианиновых красителей: в воде ассоциативные свойства молекул проявляются только сильнее. Наличие сильной ассоциации молекул псевдоизоцианина в воде ($\varepsilon = 81$), более слабой в глицерине ($\varepsilon = 56{,}2$), и отсутствие ее в этиловом спирте ($\varepsilon = 27{,}8$) может быть связано с различием величины диэлектрической постоянной растворителя.

В воде ассоциация происходит очень интенсивно. На рис. 5 приведен спектр поглощения раствора псевдоизоцианина в воде. Он состоит из основной полосы и необычайно узкой полосы, появляющейся при увеличении концентрации (в согласии с данными Шайбе [2]).

При малой концентрации (кривая *1*) спектр поглощения псевдоизоцианина в воде полностью совпадает по форме со спектром поглощения раствора псевдоизоцианина в спирте (рис. 1). Это дает основание считать, что при данной концентрации мы имеем дело с раствором, в котором все молекулы являются мономерными. При повышении концентрации максимум при $\lambda = 524$ mμ уменьшается, но не до 0, а до определенного значения α,

* Поправки на реабсорбцию учитывались.

которое остается постоянным при дальнейшем увеличении концентрации до $4{,}84 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ (рис. 6). Такой характер падения максимума показывает, что максимум при $\lambda = 524$ mμ принадлежит не только мономерам, но также и агрегатам, в которые объединяются мономерные молекулы при повышении концентрации. Из закона действия масс, который в этом случае записывается как

$$x \lg\left(\frac{\alpha_C - \alpha_A}{\alpha_M - \alpha_A} C\right) - \lg\left[\left(1 - \frac{\alpha_C - \alpha_A}{\alpha_M - \alpha_A}\right) C\right] = \text{const},$$

следует, что уменьшение числа мономеров происходит вследствие образования димеров. Постоянство значений $x=2$ в интервале концентраций $1{,}4 \cdot 10^{-5} \div 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ свидетельствует о том, что ошибка, которую мы делаем, определяя концентрацию агрегатов C_A, находящихся в равновесии с мономерами, как $C_A = C - C_M$, т. е. без учета дальнейшей более

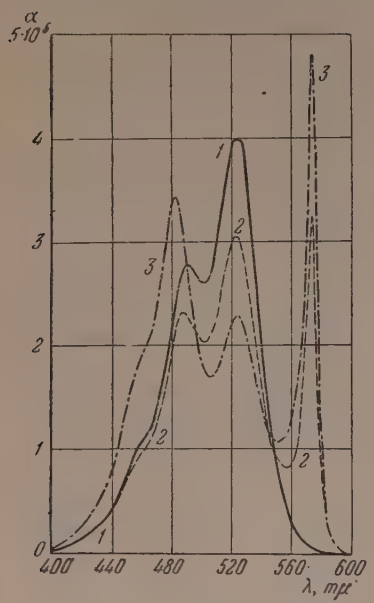


Рис. 5

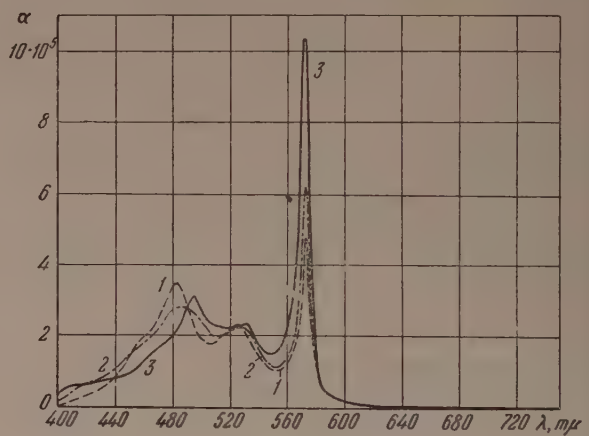


Рис. 6

Рис. 5. Изменение спектра поглощения раствора псевдоизоцианина в воде при изменении концентрации красителя: *1* — $C = 1{,}38 \cdot 10^{-5}$, *2* — $C = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$, *3* — $C = 4{,}46 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$

Рис. 6. Изменение спектра поглощения раствора псевдоизоцианина в воде при изменении концентрации красителя: *1* — $C = 4{,}46 \cdot 10^{-3}$, *2* — $C = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$, *3* — $C = 4{,}84 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$

высокой ассоциации образовавшихся агрегатов, невелика для концентраций до $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$.

Однако димеризация не объясняет всех изменений в основной полосе поглощения. По мере увеличения концентрации появляются новые добавки к спектру димеров, которые характеризуют возникновение иных агрегатов. Число молекул в этих сложных образованиях всегда кратно двум. Об этом свидетельствует то, что, во-первых, максимум поглощения димеров проявляется в абсорбционных спектрах всех сложных агрегатов (рис. 6) и, во-вторых, уменьшение числа мономеров, как показывают вычисления порядка ассоциации, происходит только за счет образования димеров.

Для псевдоизоцианина характерно появление необычно узкого для красителей (полуширина ~ 140 $см^{-1}$) длинноволнового ($\lambda_{max} = 574$ mμ) пика поглощения, растущего с концентрацией и характеризующего, как было установлено Шайбе [2], крупные полимерные образования молекул.

Представления о полимеризации раствора и принадлежности различных максимумов спектра поглощения определенным молекулярным агрегатам находят подтверждение в результатах проведенных нами опытов по изучению обратимого влияния температуры на поглощение псевдоизоцианина, представленных на рис. 7. При нагревании раствора псевдоизоцианина максимум поглощения высоких полимеров при $\lambda = 574$ mμ падает почти до нуля вследствие полного разрушения полимеров. Максимум поглощения более простых агрегатов при $\lambda = 482$ mμ уменьшается в результате распада этих агрегатов на димеры, а при дальнейшем нагревании и на мономеры. Поглощение в максимуме при $\lambda = 524$ mμ увеличивается при повышении температуры в результате увеличения числа мономерных молекул.

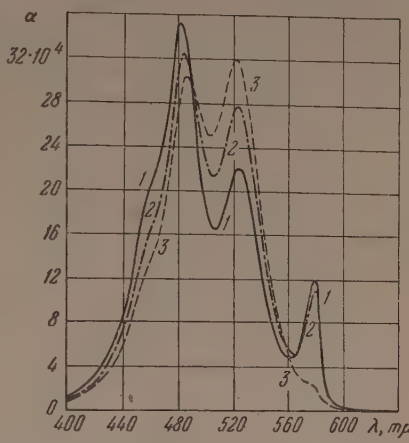


Рис. 7. Изменение спектра поглощения раствора псевдоизоцианина в воде при изменении температуры раствора: *1* — при $t = 21°$, *2* — при $t = 50°$, *3* — при $t = 80°$

По степени увеличения поглощения в максимуме при $\lambda = 524$ mμ из закона действия масс определено значение теплоты диссоциации димеров, которое составляет 13 ± 2 ккал моль$^{-1}$.

Измерения поглощения в полимерном максимуме при $\lambda = 574$ mμ затруднены вследствие наличия при достаточно высоких концентрациях раствора резонансной флуоресценции. Для количественных измерений поглощения в резонансном максимуме мы применяли малые толщины слоя — меньше 0,01 мм. Кроме того, резонансная люминесценция тушилась добавлением пирокатехина.

На вопрос о том, при какой концентрации красителя возникает узкий длинноволновый максимум поглощения, наши исследования дают иной ответ, чем исследования Шайбе [2], из которых следует, что этот максимум возникает скачком (unstetig) при концентрации $7 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$. Наши опыты показывают, что этот максимум появляется при меньшей концентрации ($2{,}2 \cdot 10^{-5}$ моль л$^{-1}$) и нарастает постепенно с увеличением концентрации, а не скачкообразно.

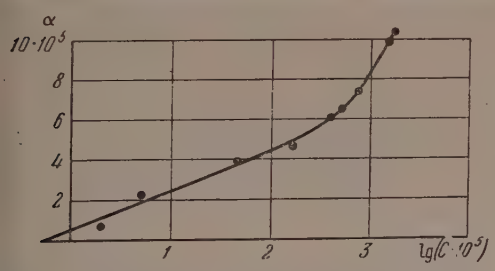


Рис. 8. Изменение коэффициента поглощения водного раствора псевдоизоцианина в полимерном максимуме ($\lambda = 574$ mμ) при изменении концентрации красителя

Изменение высоты максимума поглощения при увеличении концентрации красителя представлено на рис. 8. Кривая зависимости α от $\lg C$ может быть приближенно заменена двумя прямыми: $\alpha = k \lg C + a$, где k до и после перегиба различно.

Коэффициент поглощения α при $\lambda = 574$ mμ пропорционален числу высокополимеризованных молекул $\alpha = BN$ (в предположении, что осцилляторная сила полимера растет пропорционально числу входящих в него молекул). Следовательно,

$$N = k_1 \lg M + A,$$

где M — общее число молекул в растворе, а N — число полимеризованных молекул.

Таким образом, в интервале концентраций $C = 2{,}2 \cdot 10^{-5} \div 4{,}8 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ число высокополимеризованных молекул связано логарифмической зависимостью с общим числом молекул. Излом прямой на рис. 8 происходит в интервале концентраций $C = 6 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$. В этой области концентраций наблюдается сильное увеличение вязкости раствора: при $C = 6 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ еще нет наглядного изменения вязкости, а при $C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ вязкость повышается уже настолько, что раствор становится гелем. Значительное увеличение вязкости свидетельствует о наличии в растворе агрегатов с очень большим числом молекул.

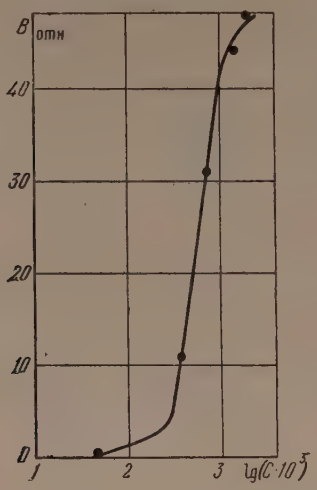


Рис. 9

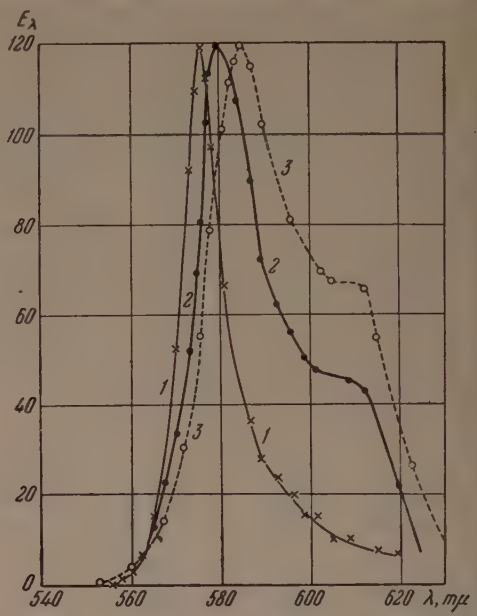


Рис. 10

Рис. 9. Изменение относительного выхода люминесценции водного раствора псевдоизоцианина в полимерном максимуме при изменении концентрации красителя

Рис. 10. Изменение спектра люминесценции раствора псевдоизоцианина в воде при изменении концентрации красителя: *1* — $C = 7{,}23 \cdot 10^{-3}$, *2* — $C = 1{,}17 \cdot 10^{-2}$, *3* — $C = 6{,}9 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$

Параллельно росту поглощения в полимерном максимуме происходит изменение относительного выхода резонансной люминесценции. Из рис. 9 видно, что по мере роста концентрации красителя происходит сначала медленное, а затем быстрое линейное увеличение выхода люминесценции. Как установлено выше, число полимеризованных молекул N изменяется также линейно относительно $\lg C$. Поэтому изменение относительного выхода резонансной люминесценции может быть вызвано увеличением числа полимеризованных молекул.

При изменении концентрации красителя изменяется и спектр флуоресценции* раствора псевдоизоцианина в воде (рис. 10). По мере увеличения концентрации (выше $8 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$) в области, где резко увеличивается вязкость и происходит желатинирование раствора, полоса флуоресценции расширяется, несколько сдвигается в длинноволновую сторону и намечается новый максимум при $\lambda = 610$ mμ. Изменение формы полосы флуоресценции с концентрацией объясняется нами тем, что в вязких средах, наряду с крупными полимерами, начинают люминесцировать и более простые образования, спектр излучения которых смещен в длинноволновую область по отношению к свечению полимеров. Такое предположе-

* Исследования спектров флуоресценции проводились на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрическим приемным устройством ПС-381.

ние основывается на установленном выше факте люминесценции мономеров и димеров псевдоизоцианина в глицериновом растворе красителя и подтверждается характером изменения спектра люминесценции при изменении длины волны возбуждающего света (рис. 11). При возбуждении вязкого концентрированного водного раствора псевдоизоцианина в области полимерного пика поглощения красителя при $\lambda=574$ mμ наблюдается только резонансная полоса флуоресценции полимеров. Перемещение возбуждения в область поглощения димеров ($\lambda_{возб}<560$ mμ) ведет к расширению полосы флуоресценции, сдвигу ее в длинноволновую сторону и появлению максимума при $\lambda=610$ mμ. При возбуждении в области поглощения димеров наряду с люминесценцией полимеров, которая возбуждается в силу того, что димеры являются «строительными единицами» полимеров, возникает люминесценция собственно димеров и других относительно простых агрегатов с максимумом при $\lambda=610$ mμ. Постепенное изменение формы полосы люминесценции при уменьшении длины волны возбуждающего света объясняется изменением соотношения между излучением полимеров и излучением простых молекулярных образований.

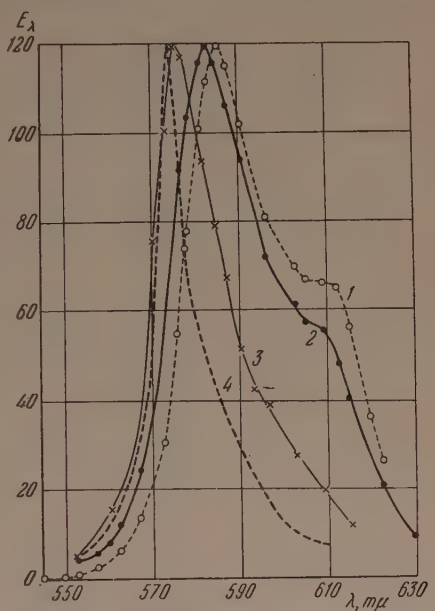


Рис. 11. Изменение спектра люминесценции раствора псевдоизоцианина в воде при изменении длины волны возбуждающего света ($C=6{,}9\cdot10^{-2}$ моль $л^{-1}$); *1* — $\lambda=365$ mμ, *2* — $\lambda=436$ mμ, *3* — $\lambda=558$ mμ, *4* — $\lambda=574$ mμ

Способность псевдоизоцианина образовывать сложные молекулярные агрегаты связана со спецификой его химического строения. Для выяснения причин ассоциации молекул представляло интерес изучение ассоциативных свойств ряда подобных красителей с закономерно изменяющимся строением, чтобы методом сравнения выявить влияние строения молекул на ассоциацию.

Наличие сильной связи между явлением ассоциации и поглощением позволило Шайбе [2] предположить, что ассоциация молекул цианиновых красителей происходит при взаимодействии поглощающих π-электронов. Если это так, то увеличение облака π-электронов должно приводить к усилению ассоциации. Мы попытались экспериментально проверить это положение. Влияние величины облака π-электронов на ассоциацию устанавливалось путем исследования концентрационных изменений оптических свойств соединений, отличающихся длиной промежуточной цепи в молекуле, наличием дополнительных бензольных колец, присутствием нафтионовых колец в молекуле вместо тиазольных и стереоповоротом частей молекулы.

Нами изучались ассоциативные свойства группы цианиновых красителей, в которую входили: псевдоизоцианин, пинацианол, 3,3′-диэтилтиацианинхлорид, 3,3′-диэтилкарботиацианинхлорид, 3,1′-диэтилтиахино-(2′)-цианинхлорид, 3,1′-диэтил-6,7-бензотиахино-(2′)-цианинхлорид, 3,1′-диэтилтиахино-(4′)-цианинхлорид.

У всех перечисленных красителей форма спектров поглощения в спиртовых растворах не изменяется при увеличении концентрации в пределах $10^{-6} \div 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ и при повышении температуры до 60° С, что свидетельствует о мономерной модификации молекул в растворе.

В водных растворах красителей происходит значительное изменение спектров поглощения при увеличении концентрации:

1) у пинацианола развиваются максимумы при $\lambda=543$, 505, 595 и 635 mμ и падает поглощение в максимуме при $\lambda=602$ mμ;

2) у тиацианина появляется максимум при $\lambda=405$ mμ и уменьшается поглощение в максимуме при $\lambda=425$ mμ;

3) у карботиацианина растет поглощение в максимумах при $\lambda=505$ и 486 mμ и падает в максимуме при $\lambda=555$ mμ;

4) у тиахино-(2′)-цианина появляется максимум при $\lambda=444$ mμ и исчезает максимум при $\lambda=486$ mμ;

5) у бензотиахино-(2′)-цианина падает поглощение в максимуме при $\lambda=505$ mμ и увеличивается в максимумах при $\lambda=467$ и 446 mμ;

6) у тиахино-(4′)-цианина уменьшается поглощение в максимуме при $\lambda = 505$ mμ и растет в максимумах при $\lambda = 474$ и 454 mμ.

Спектры поглощения водных растворов цианиновых красителей резко меняются вследствие образования при достаточно больших концентрациях ассоциированных групп молекул, которые могут быть разрушены повышением температуры раствора.

Сравнение процентного содержания ассоциатов в водных растворах тиацианина и карботиацианина, различающихся длиной промежуточной цепи, показывает, что процесс ассоциации у карботиацианина идет активнее, чем у тиацианина. Так, например, при концентрации тиацианина в водном растворе, равной $4{,}46 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$, только 44% всех молекул находятся в ассоциированном состоянии, а в растворе карботиацианина, промежуточная цепь молекулы которого длиннее, чем у тиацианина, при концентрации $3{,}24 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ доля ассоциированных молекул составляет 71%. У тиацианина мы наблюдали только процесс димеризации, а у карботиацианина при тех же концентрациях раствора, наряду с димерами, имеются агрегаты более высокого порядка.

В водном растворе пинацианола, промежуточная цепь молекулы которого удлинена по сравнению с молекулой псевдоизоцианина, ассоциация начинается при более низких концентрациях, чем в растворе псевдоизоцианина: при концентрации $1{,}6 \times \times 10^{-5}$ моль $л^{-1}$ спектр димеров у пинацианола уже хорошо развит, а в растворе псевдоизоцианина присутствуют только мономеры.

Для обеих пар веществ удлинение промежуточной цепи способствует ассоциации.

При исследовании влияния замены тиазольных колец нафтионовыми сравнивались свойства трех красителей: тиацианина, тиахино-(2′)-цианина и псевдоизоцианина. При равных молярных концентрациях красителей в растворах наибольшее процентное содержание ассоциированных молекул у псевдоизоцианина, наименьшее — у тиацианина: так, при концентрации порядка $8 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ в водном растворе псевдоизоцианина 88% всех молекул находятся в ассоциированном состоянии, в растворе тиахино-(2′)-цианина — 75%, а тиацианина — 67% молекул. У псевдоизоцианина в воде наблюдается многостепенная полимеризация, в то время как у обоих красителей с тиазольными группами при аналогичных молярных концентрациях происходит только димеризация. Агрегаты псевдоизоцианина являются наиболее прочными: энергия связи димеров псевдоизоцианина равна 13 ккал $моль^{-1}$, а димеров тиахино-(2′)-цианина — 1,1 ккал $моль^{-1}$.

Присоединение к молекуле нового бензольного кольца также приводит к усилению ассоциации: при концентрации $3{,}6 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ в растворе бензотиахино-(2′)-цианина 66% всех молекул находятся в ассоциированном состоянии, а в растворе тиахино-(2′)-цианина при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$—только 46% молекул. У бензотиахино-(2′)-цианина происходит не только димеризация молекул, как у тиахино-(2′)-цианина, но и более высокая полимеризация.

Аналогичная картина наблюдается в случае изменения стереоположения частей молекулы, приводящего к расширению объема облака π-электронов. При равных концентрациях у тиахино-(4′)-цианина наблюдаются более высокие агрегаты, и процентное содержание их выше, чем у тиахино-(2′)-цианина. Например, при концентрации порядка $5 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ в водном растворе тиахино-(4′)-цианина 81% молекул находится в ассоциированном состоянии, а в растворе тиахино-(2′)-цианина—46% молекул. Димеры у тиахино-(4′)-цианина более прочные, чем у тиахино-(2′)-цианина: энергия связи у первого красителя равна 2,9 ккал $моль^{-1}$, а у второго — 1,1 ккал $моль^{-1}$.

Таким образом, увеличение любым способом облака π-электронов приводит к усилению ассоциации, которое выражается в том, что увеличивается константа равновесия и энергия связи агрегатов.

В заключение приношу глубокую благодарность В. Л. Левшину за руководство работой и постоянное внимание.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Scheibe G., Maries A., Ecker H., Naturwiss., 25, 474 (1937).
2. Scheibe G., Kolloid. ZS., 82, 1 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Л. В. ЛЕВШИН

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ПОГЛОЩЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ 3,6-ДИАМИНОАКРИДИНА

Оптические свойства сложных органических молекул существенно зависят от концентрации раствора. Эти концентрационные эффекты подробно изучались нами у ряда акридиновых соединений [1, 2]. Особенно сильно и своеобразно влияние концентрации проявляется у растворов 3,6-диаминоакридина [3].

В этом случае возрастание концентрации вещества в растворе значительно изменяет все его важнейшие оптические характеристики. Форма спектра поглощения претерпевает большие изменения при переходе от разведенного раствора к концентрированному: в видимой полосе поглощения максимум $\lambda_{max} = 460$ mμ быстро падает при параллельном возрастании максимума $\lambda_{max} = 405$ mμ. Не менее существенные изменения происходят и в ультрафиолетовой полосе поглощения. Одновременно с этим спектр люминесценции сдвигается в сторону длинных волн, несколько изменяя свою форму за счет развития своей длинноволновой части. Это происходит не только при увеличении концентрации раствора, но и при уменьшении длины волны возбуждающего света при переходе от длинноволнового максимума поглощения к коротковолновому. Возрастание концентрации приводит к некоторому уменьшению выхода свечения и средней длительности возбужденного состояния молекул. Эти изменения также зависят от длины волны возбуждающего света. Кроме того, переход к концентрированному раствору существенно изменяет форму поляризационного спектра, который заметно уплощается при возрастании концентрации раствора. Все эти изменения обратимы, оптические свойства полностью восстанавливаются при разведении концентрированного раствора.

Перечисленные факты с несомненностью указывают на то, что в концентрированных растворах появляются какие-то новые молекулы, обладающие иными спектрами поглощения и люминесценции, величиной выхода и расположением поглощающих и излучающих осцилляторов, чем молекулы, находящиеся в разведенном растворе. По аналогии с известными из других работ данными относительно концентрационных эффектов у растворов красителей [4—6] было предположено, что перечисленные выше явления обусловлены образованием ассоциированных молекул 3,6-диаминоакридина, обладающих люминесцентной способностью [3]. Однако дальнейшие исследования показали, что имеется два экспериментальных факта, которые трудно истолковать, исходя из представления об ассоциации молекул 3,6-диаминоакридина.

1. При наличии ассоциированных молекул возрастание температуры раствора, увеличивая запас колебательной энергии, должно способствовать их диссоциации. При этом должны восстанавливаться оптические свойства, характерные для разведенного раствора. Опыты, проведенные ранее другими авторами с концентрированными растворами красителей [4, 5], показали, что нагревание до температуры 50÷70° уже достаточно для того, чтобы в значительной степени восстановить спектр поглощения разведенного раствора. В случае же 3,6-диаминоакридина оказалось, что нагревание концентрированного раствора до температур 70÷90° мало изменяет спектр поглощения [3]. Такая температурная устойчивость ассоциированных молекул могла бы осуществляться в некотором интервале температур лишь в случае необходимости затраты значительной энергии для их образования.

Для выяснения природы этого явления необходимо было провести опыты в более широком интервале температур.

2. Изучение концентрационных эффектов у 3,6-диаминоакридина, проведенное в различных растворителях, показало, что они развиваются наиболее сильно в тех средах (диоксан, пиридин, ацетон, спирт), в которых в случае растворов красителей ассоциация молекул либо вообще отсутствует, либо развивается очень слабо. Провести опыты в воде — среде, наиболее благоприятствующей ассоциации молекул, оказалось невозмож-

ным из-за слабой растворимости 3,6-диаминоакридина. Такое необычное влияние растворителя также трудно истолковать, предполагая ассоциацию молекул 3,6-диаминоакридина.

Для выяснения природы указанных явлений были проведены опыты, охватывающие значительный интервал температур. В качестве растворителя применялся глицерин, позволявший менять температуру раствора в широких пределах. Следует отметить, что концентрационные эффекты развиваются в глицерине так же, как и в спиртовых растворах [3].

На рис. 1 приведена зависимость спектра поглощения концентрированного раствора 3,6-диаминоакридина в глицерине от температуры. Из рисунка видно, что увеличение температуры до +150° приводит к некоторому уменьшению поглощения как в области длинноволнового, так и в области коротковолнового максимума (кривая *2*). Это явление, повидимому, связано с падением поглощения у обоих типов молекул (I и II) при повышении температуры*. Для I это доказано опытами, описанными в [3].

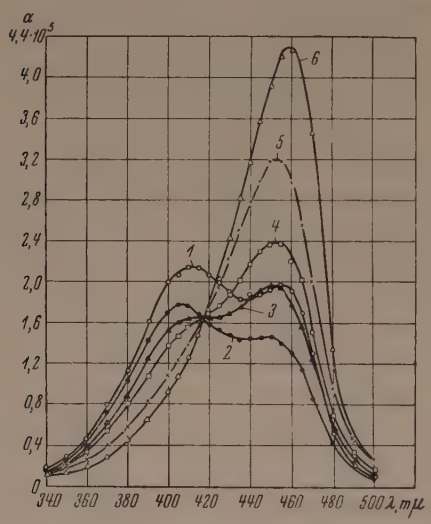


Рис. 1

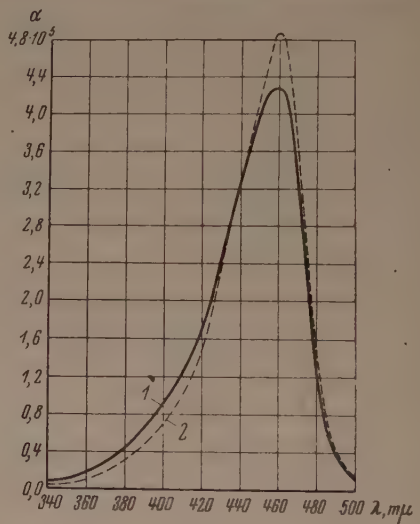


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость спектра поглощения раствора 3,6-диаминоакридина в глицерине ($C = 2\cdot10^{-3}$ г мл$^{-1}$) от температуры: *1* — $T = +20°$, *2* — $T = +150°$, *3* — $T = +150°$ (нагрев в течение 3 час), *4* — $T = +150°$ (нагрев в течение 6 час), *5* — $T = +150°$ (нагрев в течение 11 час), *6* — $T = +20°$ (охлаждение после 11 час нагрева)

Рис. 2. Сравнение спектров поглощения предварительно нагретого и затем охлажденного концентрированного раствора и разведенного раствора 3,6-диаминоакридина в глицерине: *1* — $C = 2\cdot10^{-3}$ г мл$^{-1}$, *2* — $C = 1\cdot10^{-5}$ г мл$^{-1}$

Продолжение нагревания при температуре +150° приводит к постепенному уменьшению коротковолнового и нарастанию длинноволнового максимума поглощения (кривые *3*—*5*). Этот эффект перекрывает уменьшение поглощения в длинноволновой части спектра, связанное с увеличением температуры. Все эти изменения происходят очень медленно и коротковолновый максимум почти полностью пропадает лишь после 11-часового прогрева при температуре +150° (кривая *5*).

Описанный процесс оказался необратимым по отношению к температуре. При обратном охлаждении спектр поглощения концентрированного раствора не только не восстанавливает своей первоначальной формы, но исчезновение коротковолнового максимума и образование длинноволнового максимума продолжается и дальше с гораздо большей скоростью, чем при нагревании (кривая *6*).

Из рис. 1 видно, что у раствора, находившегося при +150° в течение 11 час и затем охлажденного до комнатной температуры (кривая *6*), коротковолновый максимум практически полностью исчезает и длинноволновая полоса поглощения наблюдается в чистом виде. Эта полоса как по форме, так и по положению максимума чрезвычайно близка к длинноволновой полосе поглощения, наблюдаемой в сильно разведенных растворах. На рис. 2 сопоставлены полосы поглощения концентрированного раствора (кривая *1*), подвергнутого предварительному продолжительному нагреванию и последующему охлаждению до +20° (см. рис. 1, кривая *6*), и разведенного раствора (кривая *2*).

* Для краткости мы будем обозначать цифрой I молекулы, находящиеся в разведенном растворе, а цифрой II — молекулы, появляющиеся в растворе при возрастании концентрации.

Из рисунка видно, что эти полосы практически совпадают друг с другом. Их некоторое расхождение, повидимому, объясняется тем, что в концентрированном растворе имеется еще небольшое количество молекул II. Совпадение этих полос поглощения свидетельствует о том, что продолжительное нагревание концентрированного раствора переводит молекулы 3,6-диаминоакридина формы II в форму I. В пользу этого предположения ниже будут приведены некоторые дополнительные данные.

Проведенные опыты показывают, что спектр поглощения концентрированного раствора 3,6-диаминоакридина оказывается неизменным в широком интервале температур. Его изменения происходят лишь при значительном нагревании в течение длительного времени. Данные этих опытов делают предположение об ассоциации молекул 3,6-диаминоакридина мало вероятным.

Вскоре после проведения этих опытов нам стала известна работа французских авторов [7], которые, проводя химические исследования, указывают на возможность существования молекул типа 3,6-диаминоакридина в двух окрашенных формах, равновесие между которыми зависит от концентрации, растворителя и величины pH раствора *. Авторы основываются лишь на данных, полученных со спектрами погло-

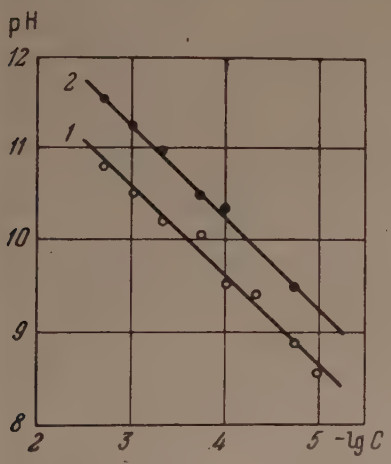


Рис. 3

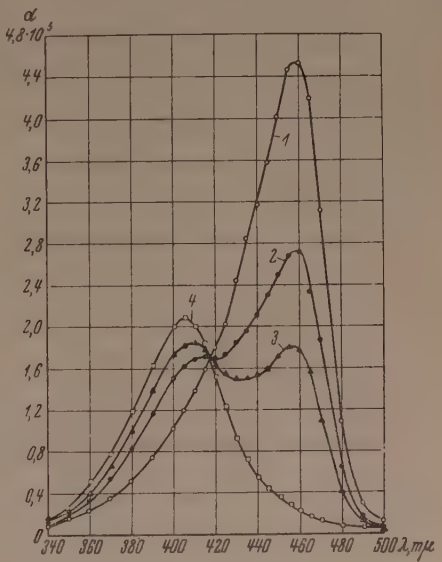


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость величины pH от концентрации раствора 3,6-диаминоакридина: *1* — в этиловом спирте, *2* — в пиридине

Рис. 4. Зависимость спектра поглощения разведенного раствора 3,6-диаминоакридина в этиловом спирте ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$) от величины его pH: *1* — без NaOH (pH = 8,6), *2* — с NaOH (pH = 9,1), *3* — с NaOH (pH = 9, 6), *4* — с NaOH (pH = 11,3)

щения, и не рассматривают люминесцентных характеристик исследуемых молекул; температурные опыты в работе также отсутствуют. Кроме того, остается невыясненным вопрос о причинах влияния концентрации на положение равновесия между обсими предполагаемыми формами молекул. Влияние pH среды изучено также недостаточно, и результаты носят в основном качественный характер.

Мы провели детальное исследование влияния pH раствора на его оптические свойства. С этой целью была изучена зависимость величины pH раствора 3,6-диаминоакридина от его концентрации. Оказалось, что по мере возрастания концентрации 3,6-диаминоакридина в спиртовом растворе величина его pH значительно возрастает. Соответствующие данные приведены на рис. 3 (кривая *1*) **.

3,6-диаминоакридин является довольно сильным основанием, и полученные результаты говорят о значительной диссоциации его молекул в этиловом спирте. Весьма вероятно, что именно возрастание величины pH вызывает изменения оптических свойств раствора, наблюдаемые при больших концентрациях. Для проверки этого предположения величина pH разведенного раствора ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$) искусственно увеличивалась путем введения в него определенного количества NaOH различной концентрации. При помощи спектрофотометра СФ-4 были измерены спектры поглощения

---

* М. А. Константинова [8] также указывала на существенное влияние величины pH раствора на его оптические свойства.

** Автор выражает благодарность П. К. Агосяну за предоставление возможности измерения величин pH при помощи лампового потенциометра ЛП-5. Работа проводилась со стеклянным электродом.

этих растворов. Соответствующие результаты приведены на рис. 4, где указаны значения pH исследованных растворов. Из рисунка видно, что, увеличивая pH, можно добиться такого же результата, как и при увеличении концентрации раствора. Значительное увеличение pH раствора позволяет получить полосу поглощения молекул II в чистом виде (кривая *4*).

Воздействуя щелочью на концентрированный раствор 3,6-диаминоакридина, можно также довершить изменение спектра поглощения, переводя все молекулы I в II. Следует отметить, что эти процессы полностью обратимы: уменьшая величину pH раствора разведением, можно полностью восстановить исходный спектр поглощения.

Для подтверждения влияния величины pH раствора на оптические свойства молекул 3,6-диаминоакридина нами был проведен обратный опыт. Переход от щелочной

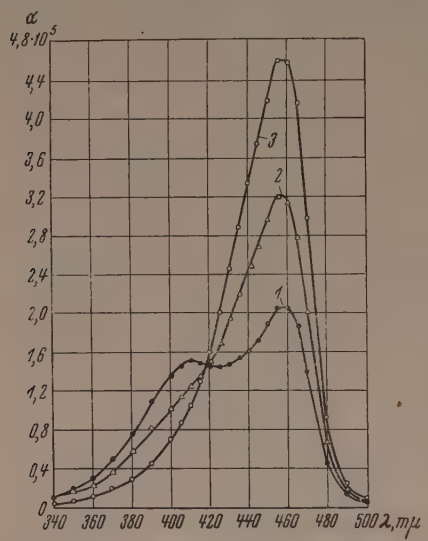


Рис. 5

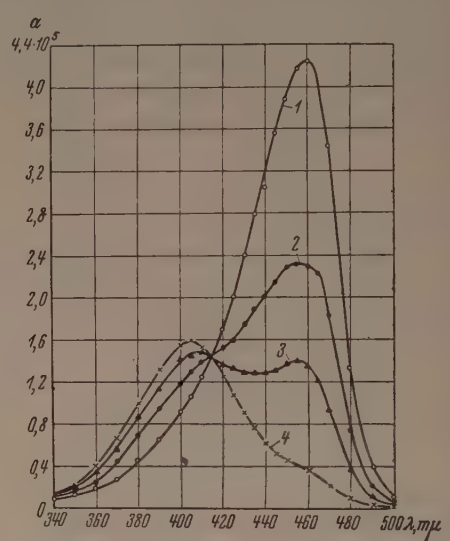


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость спектра поглощения концентрированного раствора 3,6-диаминоакридинина в этиловом спирте ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$) от pH среды: *1* — без HCl (pH = 10,7), *2* — с HCl (pH = 9,7), *3* — с HCl (pH = 9,0)

Рис. 6. Зависимость спектра поглощения предварительно нагретого и затем охлажденного раствора 3,6-диаминоакридина в глицерине ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$) от pH среды: *1* — без NaOH (pH = 8.4), *2* — с NaOH (pH = 9,5), *3* — с NaOH (pH = 9,9), *4* — с NaOH (pH = 10,8)

среды к кислой должен восстанавливать длинноволновую полосу поглощения у концентрированного раствора, переведя все молекулы II в I. Результаты соответствующего опыта представлены на рис. 5. Здесь к концентрированному спиртовому раствору 3,6-диаминоакридина (кривая *1*) добавлялась в малых количествах сильно разведенная соляная кислота. Величины соответствующих значений pH указаны на рис. 5. Из рисунка видно, что уменьшение величины pH раствора сильно деформирует спектр поглощения и при значении pH = 9,0 (кривая *3*) спектр разведенного раствора полностью восстанавливается.

Проведенные опыты указывают на решающее влияние величины pH раствора 3,6-диаминоакридина на его оптические свойства. Роль концентрации сводится к изменению величины pH раствора, что в свою очередь вызывает описанные выше эффекты.

Эти результаты позволили вновь вернуться к температурным опытам и получить некоторые дополнительные данные, разъясняющие явления, происходящие в нагретых концентрированных растворах 3,6-диаминоакридина. Оказалось, что по мере нагревания раствора уменьшается коротковолновый и возрастает длинноволновый максимумы поглощения и одновременно происходит уменьшение величины pH. Так, у исходного глицеринового раствора (рис. 1, кривая *1*) с концентрацией $C = 2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ pH ~ 10. После длительного нагрева с последующим охлаждением и получения длинноволновой полосы поглощения в чистом виде (рис. 1, кривая *6*)

величина его pH значительно уменьшилась (pH $\sim$ 8,4), что соответствует значению pH разведенного раствора ($C \sim 5 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$). Указанное уменьшение pH раствора, повидимому, связано с необратимыми изменениями, происходящими в глицерине при длительном нагревании. Об этом говорят температурные опыты, проведенные с чистым глицерином, из которых следует, что величина его pH заметно уменьшается при нагревании (до нагревания pH $\sim$ 6, после нагревания pH $\sim$ 5).

Далее было исследовано влияние pH раствора на длинноволновую полосу поглощения (рис. 1, кривая *6*), полученную при длительном нагревании и последующем охлаждении концентрированного раствора. Результаты этих опытов приведены на рис. 6, из которого видно, что по мере возрастания pH раствора, достигаемого введением NaOH определенной концентрации, длинноволновая полоса поглощения уменьшается, и, наконец, исчезает вовсе, а вместо нее появляется и получает развитие коротковолновая полоса, характерная для молекул II 3,6-диаминоакридина. Таким образом наблюдается точно такая же картина, как и при увеличении концентрации [3] или при искусственном увеличении pH разведенного раствора (рис. 2). Следовательно, эффект, которого не удается достигнуть охлаждением нагретого раствора, наблюдается при увеличении его pH.

Проведенные опыты подтверждают высказанное выше предположение о том, что форма молекул, наблюдающаяся в разведенном растворе, совпадает с формой, которая образуется при длительном нагревании концентрированного раствора. Таким образом, температурные опыты также подтверждают вывод о том, что наблюдаемые изменения оптических свойств определяются изменениями pH раствора. Величина pH определяет положение равновесия между обеими формами молекул 3,6-диаминоакридина.

Вторая особенность концентрационных эффектов в растворах 3,6-диаминоакридина заключалась в их сильной зависимости от природы растворителя, причем эта зависимость была иной, чем у растворов красителей. Вопрос о влиянии растворителя детально не изучался в настоящей работе, однако полученные данные говорят о том, что и в этом случае величина pH раствора оказывает большое влияние на развитие концентрационных эффектов. Опыты, проведенные с пиридиновыми растворами, у которых концентрационные эффекты развиваются более интенсивно, чем в спирте, показали, что и значения pH в этом случае для соответствующих концентраций значительно выше, чем для спиртовых растворов (рис. 3, кривая *2*).

В заключение выражаю благодарность М. Д. Галанину за ценные советы, А. М. Григоровскому за любезное предоставление исследуемого вещества. Сердечно благодарю также А. П. Хованского и З. А. Бармину за помощь в работе.

Физический факультет
Московского гос. университета
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Левшин Л. В., ДАН СССР, 96, 473 (1954).
2. Левшин Л. В., ЖЭТФ, 28, 213 (1955).
3. Левшин Л. В., ЖЭТФ, 28, 201 (1955).
4. Левшин В. Л., ЖФХ, 6, 1 (1935).
5. Rabinowitch E., Epstein L., J. Amer. Chem. Soc., 63, 69 (1941).
6. Кравец Т. П., Пескина А. Л., Жидкова З. В., Изв. АН СССР, Серия физич., 14, 493 (1950).
7. Ramart-Lucas P., Grumez M., Martynoff M., Mém. prés. Soc. chim., 8, 554 (1941).
8. Константинова-Шлезингер М. А., Труды ФИАН, 2, 7 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

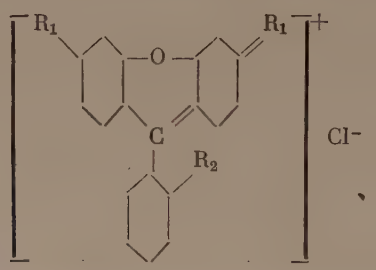
Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

В. Л. ЛЕВШИН и Е. Г. БАРАНОВА

ПРИРОДА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ У РАСТВОРОВ РОДАМИНОВ

1. Введение

Родамины относятся к группе ксантеновых красителей; они имеют структурную формулу



У рассматриваемых в настоящей статье родамина 3Б радикал R_1 обозначает $N(C_2H_5)_2$, а у родамина 6Ж $R_1 — NHC_2H_5$; у обоих родаминов R_2 обозначает группу $COOC_2H_5$ [1].

По данным Н. А. Измайлова и В. А. Кремера [2], спектры поглощения в видимой области у растворов родамина Б экстра ($C=3\cdot10^{-4}$ г мл$^{-1}$) в различных растворителях почти не изменяют своей формы при переходе от щелочных к кислым растворам, лишь несколько увеличиваясь по интенсивности и смещаясь в сторону длинных волн.

Родаминам посвящено много исследований, из которых мы упомянем лишь наиболее близкие к нашей работе.

С. И. Вавилов [3] исследовал тушение родамина Б экстра в метиловом спирте и ацетоне при изменении концентрации. Он нашел, что ход тушения в первом приближении описывается формулой

$$I = I_0 e^{-k(C-C_0)},$$

где C_0 для растворов в метиловом спирте равно $1{,}0\cdot10^{-3}$ г мл$^{-1}$, а C_0 для ацетоновых растворов равно $0{,}8\cdot10^{-3}$ г мл$^{-1}$.

Подробное исследование растворов родаминов 6Ж и Ж в разных растворителях было произведено одним из авторов настоящего доклада [4—6]; эти работы дали существенные доводы в пользу ассоциационной теории тушения. Основные результаты их таковы: спектры поглощения растворов в изобутиловом спирте устойчивы при концентрациях, меньших $\sim 10^{-3}$ г мл$^{-1}$; спектры поглощения у водных растворов деформируются, начиная с очень малых концентраций, что указывает на образование ассоциатов; при этом основной максимум поглощения в видимой области уменьшается, а на коротковолновом спаде полосы поглощения появляется второй максимум. При повышении температуры, вызывающем распад ассоциатов, новый коротковолновый максимум разрушается, и форма спектра поглощения концентрированных растворов сближается с формой спектра слабых растворов. Влияние концентрации на тушение сказывается медленнее при возбуждении светом в области длинноволнового максимума мономеров и — скорее при возбуждении в новом коротковолновом максимуме димеров.

Нагревание водных концентрированных растворов родамина 6Ж приводило к увеличению выхода люминесценции вследствие распада нелюминесцирующих ассоциатов, тогда как при нагревании слабых водных растворов, содержащих лишь мономеры, выход свечения родамина 6Ж почти не изменялся, а выход родамина Ж в различных спиртовых растворах значительно уменьшался. Таким образом, все перечисленные свойства растворов родамина Ж и 6Ж указывали на то, что концентрационные эффекты у этих красителей связаны с ассоциацией их частиц.

Целью настоящей работы было:

1) доказательство независимости концентрационных эффектов у родаминов от электролитической диссоциации,

2) рассмотрение влияния концентрации на поглощение в ультрафиолетовой области,

3) получение более точных количественных данных о температурных и концентрационных эффектах,

4) установление характера тушения и определение степени ассоциации люминесцентных молекул в растворах при разных концентрациях на основе развитых в [7] представлений.

2. Исследование влияния pH на состояние красителя в растворе

Для установления влияния изменения pH, происходящего при увеличении концентрации красителя в растворе, первоначально мы произвели измерение pH водных растворов родаминов 3Б во всем доступном интервале концентраций. Результаты приведены на рис. 1. В интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ pH изменяется с 6,9 до 3,4, т. е. при переходе от малых концентраций к большим растворы из нейтральных становятся слабокислыми. Затем в слабые растворы вводилась кислота для понижения pH примерно до 3, а в концентрированные растворы, наоборот, вводилась щелочь для повышения значения pH до 6,9. Исследовалось влияние кислоты на спектры поглощения слабых растворов и щелочи на спектры поглощения концентрированных растворов. Результаты приведены на рис. 2. Как видно из рис. 2, формы спектров в обоих случаях сохранились. Поэтому изменение формы спектров поглощения родаминов при изменении концентрации не может быть приписано изменению электролитической диссоциации молекул красителя. Абсолютные величины поглощения при увеличении кислотности растворов в обоих случаях несколько уменьшились.

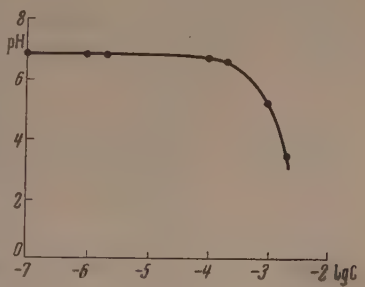


Рис. 1. Зависимость pH от концентрации родамина 3Б экстра в водном растворе

3. Температурно-концентрационные эффекты у родаминов 3Б и 6Ж

Изменение спектров поглощения родамина 6Ж с увеличением концентрации

На рис. 3 (*а* и *б*) даны результаты исследования поглощения раствора родамина 6Ж экстра в воде при изменении концентрации от $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ г мл$^{-1}$ до предельно большой — $3 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$. На рис. 3, *а* даны спектры для видимой области, на рис. 3, *б* — для ультрафиолетовой области. Изменение концентрации родамина 6Ж экстра в указанных широких пределах не приводит к изменению поглощения в ультрафиолетовой области ($750 \div 1200 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$).

Такой же результат был получен и для родамина 3Б. Таким образом, ассоциация молекул осуществляется, повидимому, при взаимодействии электронов, производящих поглощение в видимой области, т. е. π-электронов.

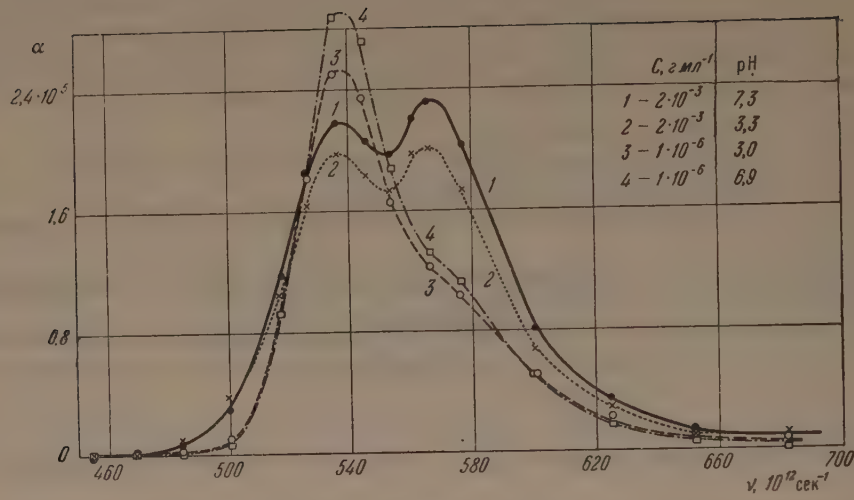


Рис. 2. Влияние pH на спектр поглощения раствора родамина 3Б экстра в воде при различных концентрациях красителя

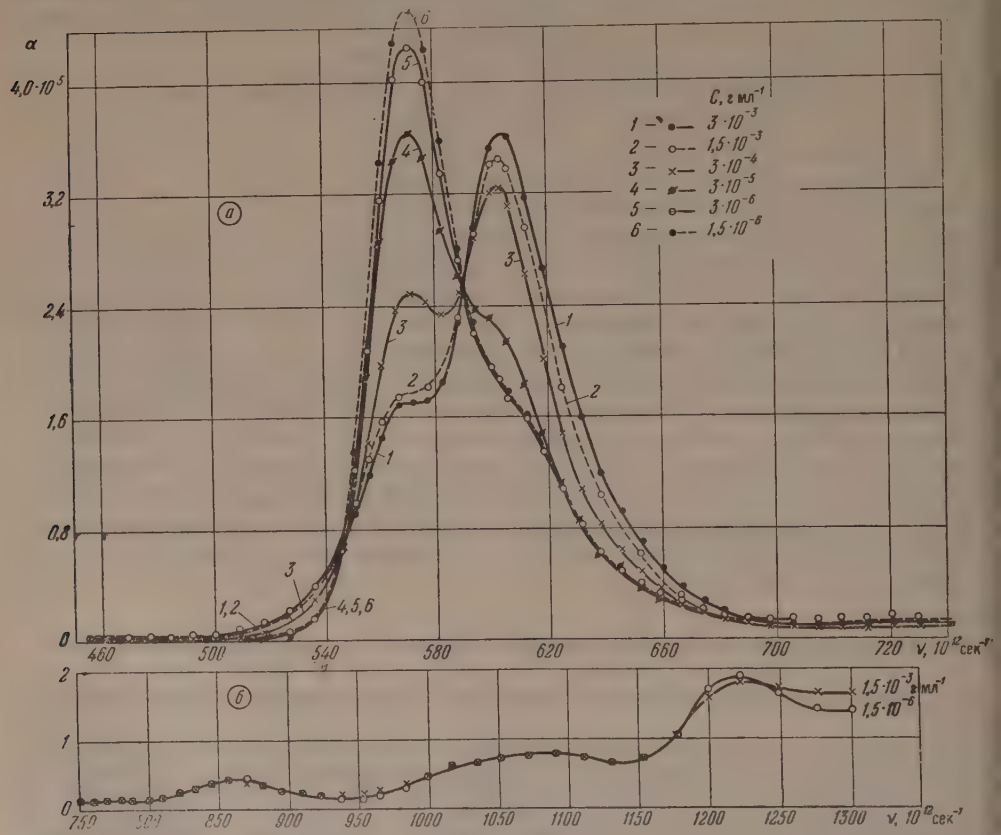


Рис. 3. Влияние концентрации красителя на спектры поглощения раствора родамина 6Ж экстра в воде: *а* — в видимой области, *б* — в ультрафиолетовой области

Изменение спектров поглощения концентрированных растворов с изменением температуры

Были изучены спектры поглощения растворов родамина 3Б в воде в видимой области при концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$ и при предельно большой концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ для температур 20, 40, 60 и 80°. Результаты приведены на рис. 4 и 5.

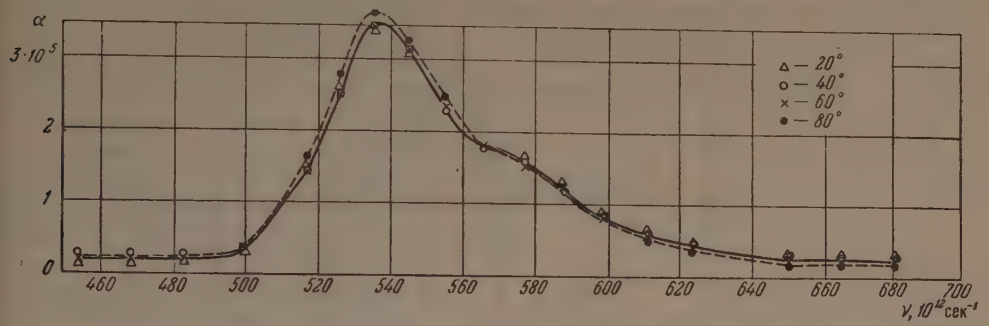


Рис. 4. Влияние температуры на спектры поглощения раствора родамина 3Б экстра в воде при $C_1 = 2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$

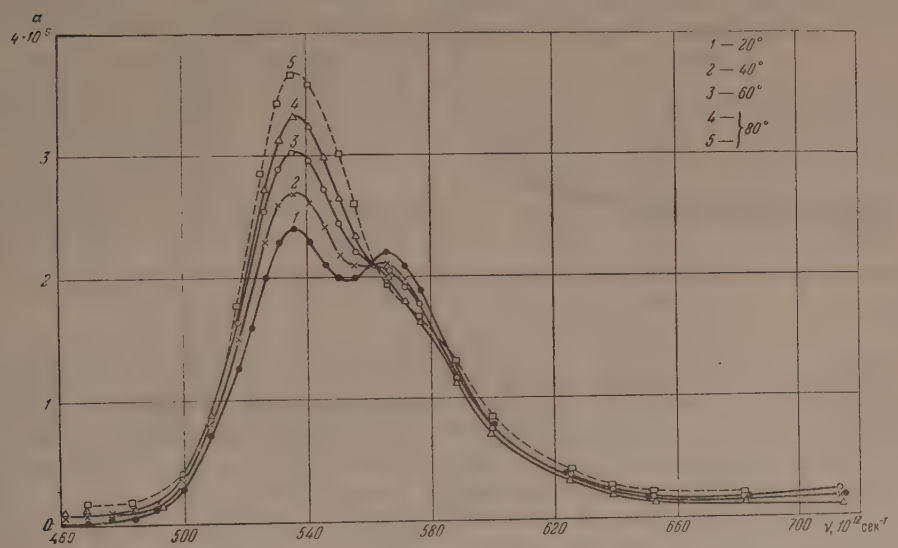


Рис. 5. Влияние температуры на спектры поглощения раствора родамина 3Б экстра в воде при двух концентрациях красителя: *1 — 4* — $C = 2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$, *5* — $C = 2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$

Спектры растворов при $C = 2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$ почти устойчивы во всем исследованном интервале температур. В спектрах растворов при $C = 2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ и температуре 20° существует второй значительный максимум около $565 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$. При нагревании раствора этот максимум постепенно разрушается и одновременно повышается поглощение в основном максимуме $536 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$.

Форма спектра поглощения концентрированного раствора при 80° (кривая *4*) приближается к форме спектра слабого раствора при $C = 2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$ при той же температуре (кривая *5*).

На рис. 6 приводятся спектры поглощения раствора родамина 6Ж экстра в воде при 20, 40, 60 и 80°. Спектры родамина 6Ж оказываются еще

более чувствительными к повышению температуры, чем спектры родамина 3Б. При повышении температуры концентрированных растворов быстро восстанавливается максимум около $565 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$, коротковолновый максимум димеров разрушается медленно.

Как и в [5], исследование спектров излучения родамина 6Ж показало, что форма спектра излучения в пределах точности опыта при изменении концентрации остается постоянной. Это заставляет предполагать, что излучение производится неассоциированными частицами.

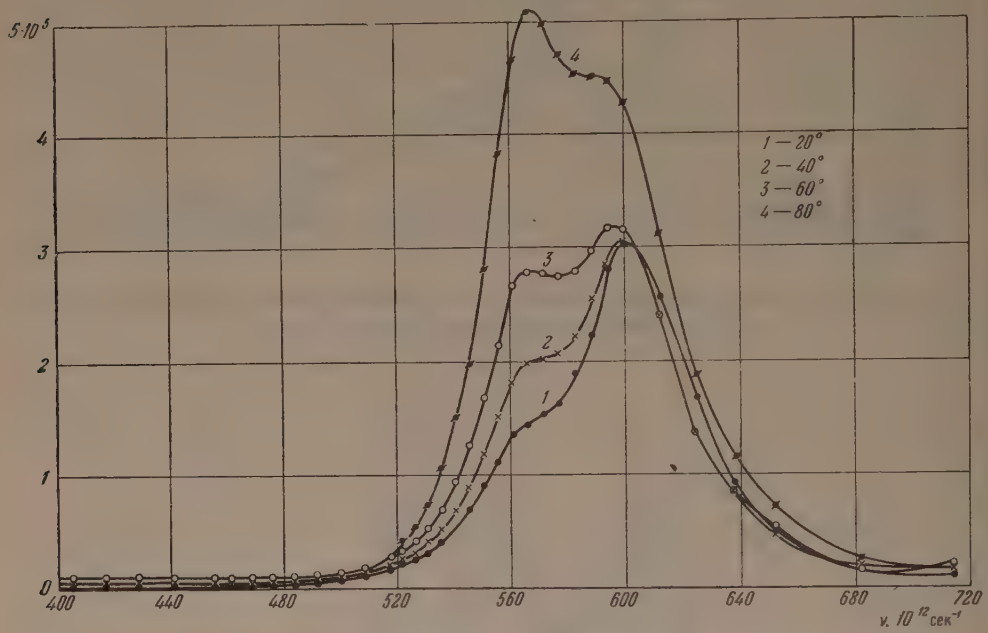


Рис. 6. Спектры поглощения раствора родамина 6Ж экстра в воде при различных температурах и $C = 3 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$

Измерение площадей спектров поглощения растворов родамина 3Б в воде показало, что при 20° общая поглощательная способность в исследованном интервале концентрации $10^{-6} \div 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ не изменяется (рис.7,*а*).

Сравнение площадей спектров поглощения при изменении температуры показало, что у раствора родамина 3Б в воде ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$) в интервале 20÷80° происходит увеличение поглощательной способности (приблизительно на 15%). Поглощательная способность родамина 6Ж начинает возрастать с температуры 40° и к 80° увеличивается почти на 70 %. Соответствующие кривые приведены на рис. 7,*б*. Причина общего возрастания поглощательной способности с повышением температуры, в особенности в области от 60 до 80°, остается пока невыясненной.

Увеличение выхода свечения концентрированных растворов при повышении температуры

Наиболее важное доказательство существования димеризации — нарастание свечения концентрированных растворов при увеличении температуры. Это нарастание вызвано распадом димеров и образованием мономеров, способных люминесцировать.

На рис. 8, *а* и *б* приводится зависимость выхода люминесценции водных растворов родамина 3Б экстра от температуры при концентрациях $2 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$.

Возбуждение производилось около максимума поглощения димеров: $\nu_в = 580 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$ (рис. 8,*а*) и около максимума поглощения мономеров: $\nu_в = 540 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$ (рис. 8,*б*). Непосредственно наблюденное изменение яркости изображено пунктирными кривыми. В первом случае (*а*) распад димеров сказывается сильнее, во втором (*б*) — значительно слабее. Кривые падения выхода для $C = 2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$ и для $C = 2 \cdot 10^{-4}$ г мл$^{-1}$ при возбуждении светом, соответствующим обоим максимумам поглощения, идут одинаково (расхождение в пределах ошибок опыта). Медленнее спадает яркость при нагревании концентрированных растворов с $C = 2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$.

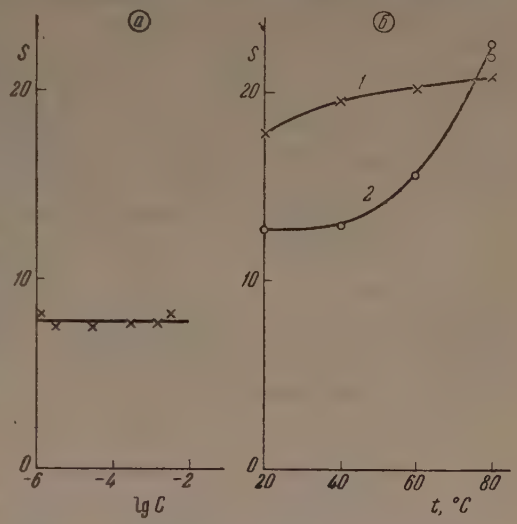


Рис. 7. Зависимость поглощения: *а* — раствора родамина 3Б экстра в воде от концентрации при температуре 20°, *б* — растворов родамина 3Б экстра (*1*) и 6Ж экстра (*2*) в воде от температуры

Для того чтобы учесть истинную величину возрастания выхода люминесценции, обусловленного распадом димеров при нагревании концентрированных растворов, наблюденные экспериментальные значения яркости свечения следует помножить на число, указывающее, во сколько раз яркость свечения люминесцентного раствора потушена повышением температуры. Это последнее число определяется по кривой падения выхода разведенных растворов с $C = 2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$ при нагревании. Сплошными кривыми на рис. 8,*а* и *б* изображен выход свечения растворов $C = 2 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ родамина 3Б экстра в воде, полученный после введения поправок на температурное тушение. При нагревании до 80° выход свечения раствора $C = 2 \cdot 10^{-4}$ г мл$^{-1}$, возбужденного светом $\nu_в \approx 580 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$, возрастает в 1,2 раза; выход свечения раствора $C = 2 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ при возбуждении светом $\nu_в \approx 580 \times 10^{12}$ сек$^{-1}$ возрастает в 5,60 раза, а при возбуждении светом $\nu_в \approx 540 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$ — в 3,50 раза.

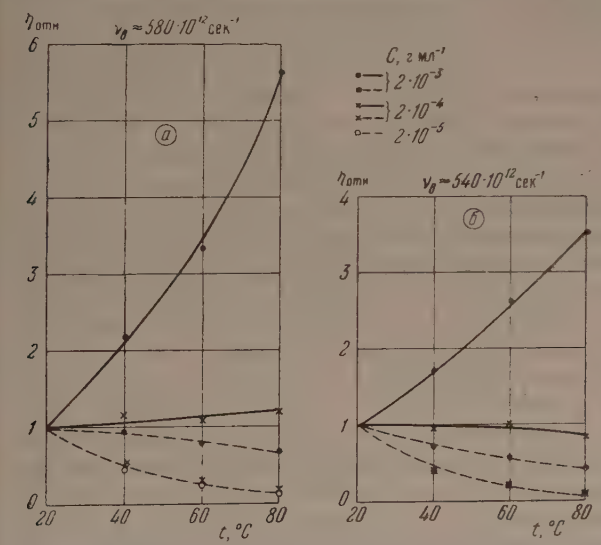


Рис. 8. Зависимость выхода люминесценции раствора родамина 3Б экстра в воде при возбуждении светом, соответствующим максимумам поглощения димеров (*а*) и мономеров (*б*) (сплошные кривые даны с поправкой на температурное тушение)

На рис. 9 приводится зависимость выхода люминесценции раствора родамина 6Ж экстра в воде от температуры при трех разных концентрациях красителя в растворе $3 \cdot 10^{-6}$, $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $3 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ для двух различных частот возбуждающего света $607 \cdot$ и $570 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$. Возбуждение светом с частотой $607 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$ соответствует возбуж-

дению в максимуме, принадлежащем димерам; возбуждение светом $\nu_в \approx 570 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$ соответствует возбуждению в максимуме мономеров.

Непосредственно наблюдаемое изменение выхода свечения обозначено пунктирными кривыми, изменение выхода с учетом поправок на температурное тушение — сплошными линиями.

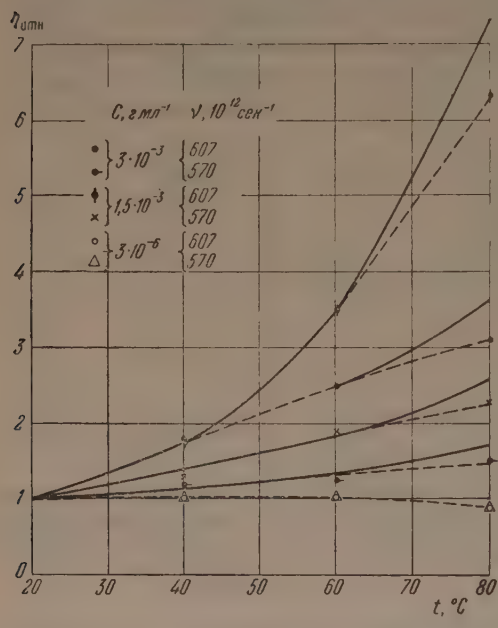


Рис. 9. Зависимость выхода люминесценции раствора родамина 6Ж экстра в воде от температуры (сплошные кривые даны с поправкой на температурное тушение)

Рассмотрение кривой температурного тушения для раствора при $C = 3 \cdot 10^{-6}$ г мл$^{-1}$ показывает, что свечение родамина 6Ж экстра при нагревании до 80° гаснет очень незначительно, что может быть объяснено устойчивостью самой возбужденной молекулы родамина или компенсацией температурного тушения распадом димеров. Однако последнее предположение отпадает, так как димеризация при концентрациях $3 \cdot 10^{-6}$ г мл$^{-1}$ очень мала, что доказывается как близостью кривых поглощения при концентрациях 1,5 и $3 \cdot 10^{-6}$ г мл$^{-1}$ (рис. 3, кривые *5* и *6*), так и одинаковым ходом температурного тушения при возбуждении светом с частотами $607 \cdot 10^{12}$ и $570 \cdot 10^{12}$ сек$^{-1}$ (рис. 9). Малая величина димеризации естественно обусловливает незначительность влияния неактивного поглощения и миграции энергии возбуждения на димеры. Это подтверждается одинаковым ходом температурного тушения в разных растворителях [6], в которых димеризация не может быть одинаковой. Таким образом, следует признать, что возбужденное состояние родамина 6Ж экстра в интервале 20÷80° температурно устойчиво.

При нагревании концентрированных растворов $C = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ происходит быстрое нарастание свечения. При возбуждении в максимуме мономеров свечение возрастает согласно исправленным кривым в 2,6 раза, а при возбуждении в максимуме димеров — в 7,4 раза. Это различие в нарастании яркости свечения в указанных условиях особенно наглядно показывает наличие распада димеров при этой концентрации раствора и увеличение роли возбуждения мономеров.

При еще большей концентрации $C = 3 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ повторяются те же эффекты. Однако возрастание свечения идет медленнее: при возбуждении в области мономерного максимума выход возрастает при нагревании раствора до 80° в 1,7 раза, а при возбуждении в области димерного максимума — в 3,6 раза. Более медленный ход нарастания выхода по сравнению с раствором $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ показывает, что благодаря сильному увеличению концентрации ($C = 3 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$) при 80° число димеров остается еще значительным.

4. Определение степени ассоциации в растворах родаминов

Пользуясь кривыми спектров поглощения для разных концентраций (рис. 3, *а*), можно вычислить степень ассоциации растворов родамина 6Ж экстра. Для этого мы примем (вероятно, неточно), что при концентрации $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ г мл$^{-1}$ димеризации еще нет, а при концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ все молекулы полимеризованы (что правдоподобно, судя по устойчивости

спектра). Определение можно вести как по изменению мономерного максимума, так и по изменению максимума димеров [5]; первый способ более точен. Наиболее вероятные значения ассоциации родамина 6Ж экстра в водных растворах даны в табл. 1.

Приведенные цифры соответствуют доле массы красителя, находящейся в ассоциированном состоянии. Найденные значения уточняют данные, полученные ранее [6] одним из авторов.

Для родамина 3Б экстра в водных растворах $C=2\cdot10^{-3}$ г мл$^{-1}$, исходя из спектров поглощения (рис. 5), были установлены степени ассоциации для разных температур; при этом содержание димеров при концентрации $2\cdot10^{-5}$ г мл$^{-1}$ и температуре 80° считалось равным нулю (табл. 2).

Таблица 1

Степень ассоциации молекул родамина 6Ж экстра при разной концентрации красителя в растворе

Концентрация C, г мл$^{-1}$	$3\cdot10^{-6}$	$3\cdot10^{-5}$	$3\cdot10^{-4}$	$1{,}5\cdot10^{-3}$
Степень ассоциации, %	4	26	76	94

Таблица 2

Степень ассоциации молекул родамина 3Б экстра в растворе при концентрации красителя $2\cdot10^{-3}$ г мл$^{-1}$ для разных температур

t, °C....	20	40	60	80
Степень ассоциации, %	100	77	50	24

Для определения степени ассоциации можно привлечь также явление разгорания люминесценции концентрированного раствора при нагревании.

Из опыта было установлено, что при возбуждении люминесценции светом, поглощаемым в димерном максимуме, выход свечения родамина 3Б увеличивается в 5,6 раза, а при возбуждении светом, поглощаемым в мономерном максимуме,— в 3,5 раза. Обозначим долю мономера буквой x, показатели поглощения — буквой α с соответствующими индексами (м и д — указывают на мономеры и димеры), цифры дают температуру, штрих указывает на возбуждение в частоте $\nu\approx580\cdot10^{12}$ сек$^{-1}$, отсутствие штриха — на возбуждение в частоте $540\cdot10^{12}$ сек$^{-1}$, через $f(C_д)$ обозначена вероятность отсутствия перехода энергии от мономеров к димерам. При указанных обозначениях имеем следующие соотношения:

$$\frac{\alpha_{м80}x_{80}f(C_{д80})}{\alpha_{м80}x_{80}+\alpha_{д80}(1-x_{80})}:\frac{\alpha_{м20}x_{20}f(C_{д20})}{\alpha_{м20}x_{20}+\alpha_{д20}(1-x_{20})}=3{,}5$$

и

$$\frac{\alpha'_{м80}x_{80}f(C_{д80})}{\alpha'_{м80}+\alpha'_{д80}(1-x_{80})}:\frac{\alpha'_{м20}x_{20}f(C_{д20})}{\alpha'_{м20}x_{20}+\alpha'_{д20}(1-x_{20})}=5{,}6.$$

Положив для растворов с $C=2\cdot10^{-3}$ г мл$^{-1}$ $x_{20}\ll1$, подставляем в эти выражения значения α из рис. 5, считая, что поглощательная способность отдельных мономеров и нераспавшихся димеров мало изменяется с температурой. Далее исключаем $f(C_{д80})$ и $f(C_{д20})$ и находим $x_{80}\approx0{,}80$ или $1-x_{80}\approx0{,}20$, что находится в качественном соответствии с цифрой, приведенной в табл. 2.

В заключение авторы приносят благодарность Л. В. Кротовой за помощь в работе.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Schultz G., Farbstofftabellen, Bd. 1.— Leipzig, 1931.
2. Измайлов Н. Л., Кремер В. А., Изв. АН СССР, Серия физич., **15**, 565 (1951).
3. Вавилов С. И., ZS. f. Phys., **31**, 750 (1925).
4. Левшин В. Л., ZS. f. Phys., **43**, 230 (1927).
5. Левшин В. Л., ЖФХ, **6**, 1 (1935); Acta Phys.-chim. URSS, **1**, 685 (1935).
6. Левшин В. Л., ЖФХ, **6**, 991 (1935); Acta Phys.-chim. URSS, **2**, 221 (1935).
7. Левшин В. Л., см. настоящий номер журнала, стр. 397.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Л. А. КУЗНЕЦОВА и Б. Я. СВЕШНИКОВ

О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ КРАСИТЕЛЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ АКРИДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ —183°

Созданная С. И. Вавиловым [1] теория миграции энергии многократно и с большим успехом применялась для объяснения концентрационной деполяризации и концентрационного тушения люминесценции растворов при не очень больших концентрациях флуоресцирующего вещества [2]. Она была подтверждена также опытами по тушению люминесценции поглощающими веществами [3] и опытами по сенсибилизованной флуоресценции [4] и фосфоресценции [5].

Наряду с указанными явлениями при больших концентрациях растворенного вещества нередко наблюдаются сильное изменение спектров поглощения и люминесценции, увеличение выхода люминесценции при нагревании и ряд других эффектов. Эти факты не получили своей интерпретации в теории миграции энергии, но очень хорошо объясняются теорией ассоциации, развитой в применении к явлениям люминесценции В. Л. Левшиным [6].

В свою очередь современная теория ассоциации не может объяснить явления концентрационной деполяризации, сенсибилизованной люминесценции и уменьшение длительности возбужденного состояния при концентрационном тушении. Несомненно, однако, что между явлениями, наблюдающимися в области не очень больших концентраций, и явлениями, наблюдающимися в области больших концентраций, должна существовать тесная связь, и в будущем теория миграции энергии и теория ассоциации должны быть заменены какой-то единой. Создание общей теории концентрационных эффектов было бы полезно не только для развития учения о люминесценции, но, в не меньшей степени, и для понимания механизма процессов ассоциации молекул.

Одна из ближайших экспериментальных задач состоит в расширении ассортимента люминесцентных характеристик, привлекаемых к изучению процессов ассоциации. Первыми работами в этом направлении, повидимому, являются работы Л. В. Левшина [7], который привлек к изучению процессов ассоциации, помимо спектров и выхода люминесценции, также поляризационные и временны́е характеристики флуоресценции.

В настоящей работе мы, наряду с флуоресцентными и абсорбционными характеристиками, исследовали также фосфоресцентные характеристики ассоциированных и неассоциированных молекул. Мы изучали влияние концентрации красителя на спектр, длительность и выход суммарного свечения и фосфоресценции замороженных спиртовых растворов акридинового оранжевого.

Техника эксперимента

Все описанные ниже опыты производились со спиртовыми растворами красителя при температуре жидкого воздуха. Никакой специальной очистки спирта, кроме одной или двух перегонок для избавления от синего свечения и послесвечения, не производилось. При замораживании в круглых сосудах обычно удавалось получить нерастрескавшийся стекловидный раствор, который сохранялся таким во время из-

мерений (20—30 мин). Краситель — акридиновый оранжевый фирмы Meister Lucius— не подвергался дополнительной очистке.

Изучение спектров суммарного свечения производилось при помощи установки, состоящей из стеклянного монохроматора Хильгера, фотоумножителя и усилителя. При изучении длительного свечения применялся беккерелевский фосфороскоп, скорость вращения дисков которого достигала 2500 об/мин. Вся установка была проградуирована по ленточной лампе при двух температурах и полученная градуировка проверена посредством съемки ряда спектров люминесценции, известных из литературы. Помимо спектров, на данной установке мы определяли выход фосфоресценции. Для этого определялось отношение интенсивности фосфоресценции к интенсивности суммарного свечения для достаточно узкого спектрального интервала, лежащего в области наибольшего перекрытия обоих спектров, т. е. один раз измерения производились при совмещении отверстий в обоих дисках фосфороскопа, а в другой раз при полном их перекрытии.

Как было показано одним из нас [8], для того чтобы найти относительный выход фосфоресценции, надо полученное таким образом отношение световой суммы фосфоресценции к световой сумме суммарного свечения увеличить в $360/n\alpha$, где n — число отверстий, а α — размер одного отверстия в градусах.

Зависимость выхода суммарного свечения от концентрации изучалась нами лишь в области достаточно больших концентраций красителя, где имело место полное поглощение возбуждающего света; поэтому применялась установка, в которой возбуждение и наблюдение производились с одной стороны установки, под малым углом друг к другу.

Измерения длительности фосфоресценции производились на фазовом флуорометре А. М. Бонч-Бруевича, В. А. Молчанова и В. И. Широкова *. Измерения длительности фосфоресценции осуществлялись на установке, приемная часть которой состояла из фотоумножителя, короткопериодного гальванометра и кимографа.

Результаты и обсуждение

Спектры длительного и суммарного свечения

Впервые влияние концентрации красителя на спектры суммарного свечения акридинового оранжевого изучал В. Л. Левшин [9]. Он исследовал спектры излучения данного красителя в сахарных леденцах при температуре 20° и обнаружил, что при увеличении концентрации красителя спектр резко изменяется по своему виду и положению. Аналогичное исследование было недавно выполнено Цанкером [10]. Он изучил влияние концентрации на спектры поглощения и люминесценции того же красителя в смеси этилового спирта и эфира при температуре жидкого воздуха.

Мы считали весьма полезным дополнить данные Цанкера изучением влияния концентрации красителя в растворе на спектр, длительность и выход длительного свечения акридинового оранжевого. Для того чтобы определить выход фосфоресценции, необходимо было также повторить выполненное Цанкером исследование спектров суммарного свечения, поскольку Цанкер применял для этого исследования метод фотографической фотометрии, отличающийся малой точностью.

На рис. 1, 2 и 3 воспроизведены полученные нами спектры суммарного и длительного свечений спиртовых растворов акридинового оранжевого для различных концентраций красителя при температуре жидкого воздуха. Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что при увеличении концентрации** от $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ до $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ максимум спектра суммарного свечения сдвигается по крайней мере на 110 mμ и вид спектра изменяется столь сильно, что теряется всякое сходство между обоими спектрами, тогда как спектр длительного свечения в указанном интервале концентраций изменяется очень немного — сдвиг максимума не превышает 10—12 mμ и сохраняется сходство спектров для различных концентраций.

При концентрациях красителя ниже $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ моль $л^{-1}$, как показывает рис. 2, спектр суммарного излучения практически не изменяется. Из этого

---

* Мы пользуемся случаем выразить им глубокую благодарность за предоставление прибора и помощь в измерениях.

** При расчете концентраций учтено сокращение объема при температуре жидкого воздуха (0,77 объема при 20°).

мы делаем вывод, что данный спектр принадлежит мономерной форме красителя*1. Сравним спектр люминесценции мономера со спектром поглощения, полученным Цанкером для замороженных растворов при концентрации акридинового оранжевого, равной $1 \cdot 10^{-5}$ моль $л^{-1}$*2; по данным Цанкера, при этой концентрации не менее 97% красителя находится в виде мономеров.

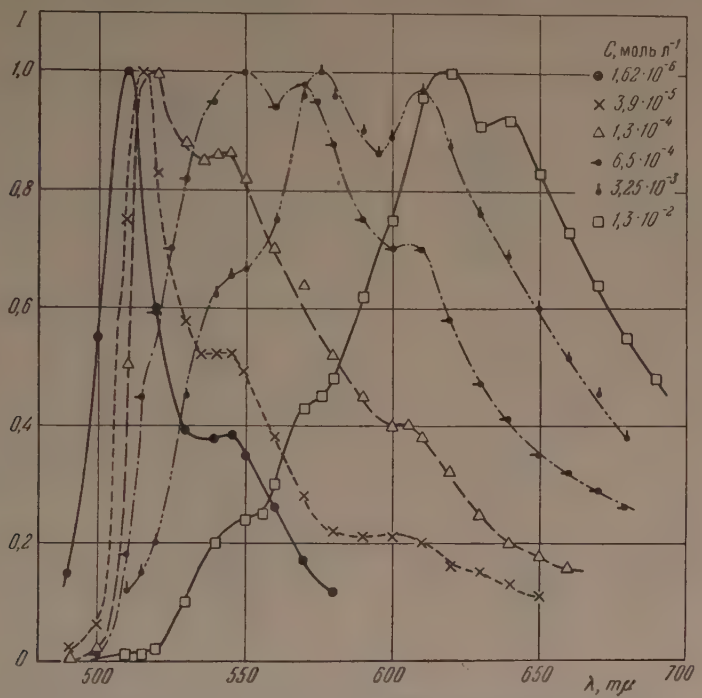


Рис. 1. Спектры суммарного свечения спиртовых растворов акридинового оранжевого при $t = -183°$ для различных концентраций красителя

Как видно из рис. 4, в первом приближении спектры поглощения *1* и суммарного излучения *2* удовлетворяют закону зеркальной симметрии В. Л. Левшина [6]. Расстояние между максимумами полос в спектре поглощения 1300 $см^{-1}$, а в спектре суммарного излучения*3 1250—1300 $см^{-1}$. Повидимому, в поглощении и в излучении проявляется одно и то же колебание молекулы красителя и частота этого колебания мало изменяется при возбуждении молекулы*4.

Из рис. 4 видно, что и в спектре фосфоресценции наблюдается та же частота 1300—1400 $см^{-1}$. Этот результат мы считаем весьма существенным. Дело в том, что, по данным Цанкера*5, колебательная структура спектра фосфоресценции резко отличается от колебательной структуры суммарного излучения и поглощения. В первом случае, по его утверждению, про-

*1 Цанкер считает, что полная мономеризация красителя в замороженных спиртовых растворах имеет место лишь при концентрациях $1 \cdot 10^{-7}$ моль $л^{-1}$. Этот результат он получил путем экстраполяции кривой, дающей зависимость коэффициента поглощения в максимуме первой полосы поглощения от логарифма концентрации красителя.

*2 Это наиболее низкая концентрация красителя, для которой Цанкером были исследованы спектры поглощения.

*3 На рис. 4 спектр суммарного излучения дан в квантах и в шкале частот, поэтому при переходе от рис. 2 и 3 к рис. 4 все ординаты были умножены на ν^{-3}.

*4 Цанкер, ссылаясь на данные Томпсона [11], полагает, что это колебание CN.

*5 Цанкер приводит лишь один спектр фосфоресценции при $C = 1 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$.

являются колебания с частотой 450—550 $см^{-1}$, а во втором—около 1300 $см^{-1}$. Это дало ему основание предложить весьма странную гипотезу, что находящаяся в метастабильном (триплетном) состоянии молекула акридинового оранжевого не возвращается в момент излучения прямо в нормальное (синглетное) состояние, а переходит сперва в особое метастабильное синглетное состояние. Подобная гипотеза противоречит ряду фактов, например результатам анализа спектров бензола и его производных [12], и прямо

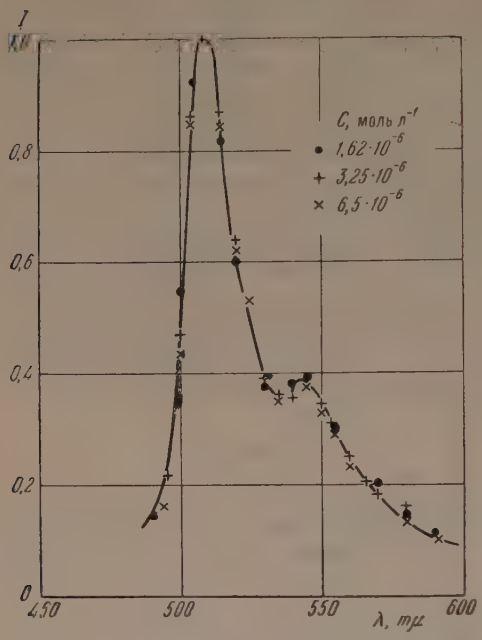


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для очень малых концентраций красителя

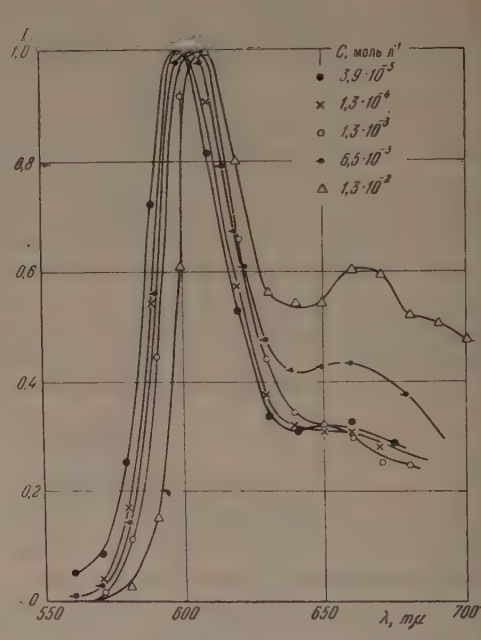


Рис. 3. Спектры фосфоресценции спиртовых растворов акридинового оранжевого при $t = -183°$ для различных концентраций красителя

опровергается нашими экспериментальными данными. Как видно из рис. 4, спектр фосфоресценции акридинового оранжевого по своему виду имеет большое сходство со спектром суммарного излучения при малых концентрациях красителя; первый лишь сдвинут по сравнению со вторым на 2900 $см^{-1}$.

Из спектров поглощения, полученных Цанкером для различных концентраций акридинового оранжевого, и рассчитанной им из этих спектров таблицы, дающей концентрацию мономеров, димеров, тетрамеров* для различных концентраций красителя, можно легко найти спектры поглощения димеров и тетрамеров. Эти спектры даны на рис. 5, причем все спектры приведены к одной концентрации поглощающих частиц (мономеров, димеров и т. д.). Вычисление спектра поглощения димера производилось для концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$, где, по данным Цанкера, 48% всего количества растворенного красителя находится в виде мономеров, 48% — в виде димеров и 4% — в виде тетрамеров. Вычисление спектра поглощения тетрамера было выполнено для концентрации красителя, равной $1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$, где, по данным Цанкера, 14% всего количества красителя составляют мономеры, 50% — димеры и 36% — тетрамеры. Разумеется, точность определения спектра тетрамера очень невелика.

* Цанкер считает, что следующей ступенью ассоциации акридинового оранжевого является тетрамер.

Как видно из рис. 5, спектр поглощения димера имеет те же две полосы, что и спектр поглощения мономера, но соотношение интенсивностей в случае димера резко изменяется в пользу коротковолновой полосы. Можно, конечно, высказать сомнение в реальности небольшого длинноволнового максимума в спектре поглощения димера, но, повидимому, он действительно существует. В пользу этого говорят следующие два факта: 1) подобные максимумы в спектрах поглощения димеров были обнаружены некоторыми авторами* для других красителей; 2) при очень сильной ассоциации растворенного вещества всегда остается довольно значительное поглощение в длинноволновой части спектра поглощения.

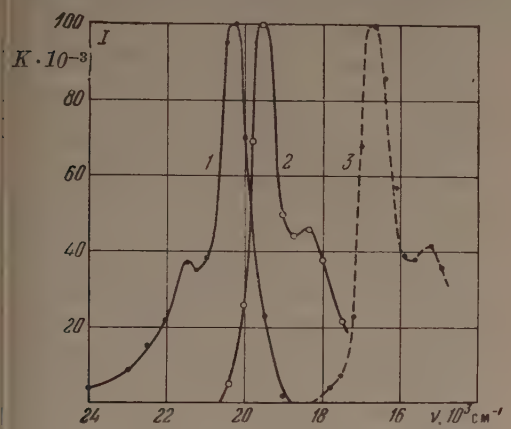


Рис. 4. Спектры: *1* — поглощения, *2*—суммарного излучения и *3* — фосфоресценции мономерной формы акридинового оранжевого в спиртовых растворах при $t = -183°$

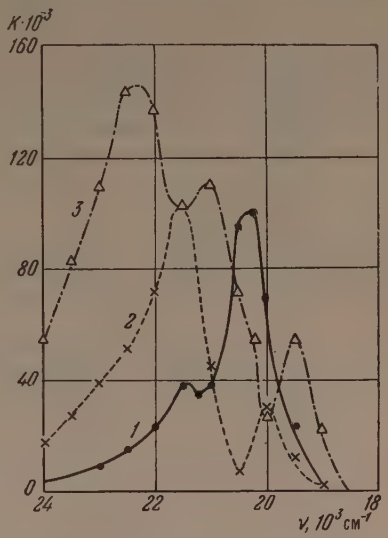


Рис. 5. Спектры поглощения: *1* — мономерной, *2* — димерной и *3* —тетрамерной форм акридинового оранжевого в спиртовых растворах при $t = -183°$

Как уже отмечено выше, данные для спектра поглощения тетрамера не отличаются большой надежностью; в частности, мы, равно как и Цапкер, при составлении упомянутой выше таблицы не учитывали возможности сдвига спектра поглощения мономеров при очень больших концентрациях красителя **, но все же небезинтересно отметить, что спектр поглощения тетрамера состоит из трех полос, расстояние между максимумами которых дает ту же частоту 1300—1450 $см^{-1}$.

Тот факт, что ассоциация молекул акридинового оранжевого приводит к сильному ослаблению поглощения в длинноволновой полосе поглощения, которую в первом приближении, вероятно, можно считать соответствующей переходу между чисто электронными уровнями молекулы, и к усилению поглощения в коротковолновых полосах, соответствующих переходам на колебательные уровни, позволяет высказать предположение, что ассоциированные молекулы имеют некоторый запрет перехода в верхнее электронное состояние, т. е. обладают более высокой симметрией, чем неассоциированные. Данная гипотеза зиждется на предположении, что проявляющаяся в спектре поглощения мономера коротковолновая полоса принадлежит тому же электронному переходу, что и длинноволновая. В пользу этого говорит то обстоятельство, что аналогичная структура проявляется не только в спектрах поглощения, но и в спектрах флуоресценции и фосфоресценции при малых концентрациях красителя.

---

* Например Т. П. Кравцем, А. Л. Песькиной и З. В. Жидковой [13], вычислявшими спектр поглощения димера метиленового голубого.

** При очень больших концентрациях красителя представление об изолированной молекуле (мономере) вряд ли имеет смысл.

Выше уже отмечалось, что спектр фосфоресценции акридинового оранжевого испытывает при увеличении концентрации менее значительные изменения, чем спектр суммарного излучения. В интервале концентраций $4 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ вид спектра фосфоресценции практически не изменяется, имеется лишь небольшой сдвиг в красную сторону. Между тем, по данным Цанкера, полученным им из изучения спектров поглощения, в указанном интервале концентраций развивается очень сильная димеризация красителя. При концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ только 48% всего количества растворенного красителя находится в форме мономера. Отсюда мы приходим к выводу, что димеры либо вовсе не обладают фосфоресценцией, либо, что кажется весьма удивительным, спектр их длительного излучения почти тождествен спектру излучения мономеров. В пределах концентраций $1 \cdot 10^{-3} \div 1{,}3 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ имеет место быстрое возрастание длинноволновой части спектра фосфоресценции. По данным Цанкера, в этой области происходит усиленное образование тетрамеров, их концентрация увеличивается в 10 раз и при концентрации красителя $1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$, до 40% всего красителя находится в форме тетрамеров. Это обстоятельство дает нам основания считать, что указанные изменения спектра фосфоресценции вызываются наложением на него спектра фосфоресценции тетрамеров, который значительно сдвинут в длинноволновую сторону по отношению к спектру фосфоресценции мономера.

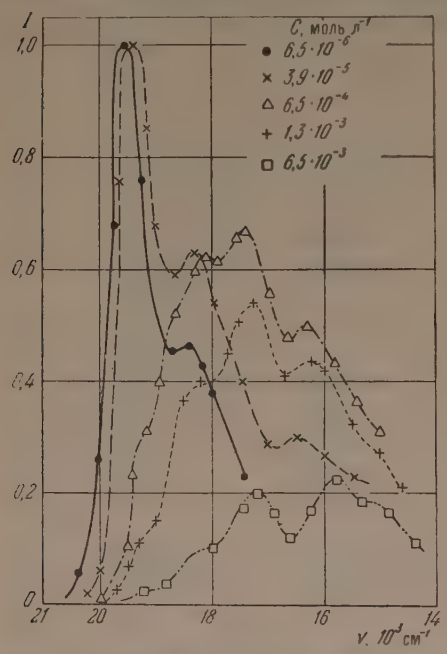


Рис. 6. Спектры флуоресценции спиртовых растворов акридинового оранжевого при $t = -183°$ для различных концентраций красителя

Из спектров суммарного и длительного излучений, приведенных на рис. 1 и 3, легко вычислить спектры флуоресценции, если известен относительный выход фосфоресценции (см. ниже). Полученные таким способом спектры флуоресценции приведены на рис. 6, причем все спектры имеют один масштаб по оси ординат*. Из рис. 6 и 7, где показана зависимость выхода суммарного излучения от концентрации красителя, видно, что существует значительное концентрационное тушение люминесценции. Последнее, как будет показано ниже, не связано с уменьшением длительности возбужденного состояния флуоресцирующей молекулы и, следовательно, не может быть объяснено с точки зрения теории миграции энергии. Если распространить на явления флуоресценции и фосфоресценции широко принятую для объяснения спектров поглощения ассоциированных растворов гипотезу о том, что ассоциированный раствор представляет механическую смесь отдельных ассоциатов и все свойства ассоциатов одного вида не зависят от присутствия остальных, то для объяснения значительного падения выхода флуоресценции мы должны допустить, что димеры обладают заметно меньшим выходом флуоресценции, чем мономеры.

При самых высоких из исследованных нами концентраций доля участия мономеров в общем излучении будет мала в силу их малой концен-

* Все опыты были проведены при полном поглощении возбуждающего света (435 $m\mu$).

трации, меньшего, чем у димеров и тетрамеров, коэффициента поглощения возбуждающего света и вторичного поглощения их флуоресценции. Поэтому вся флуоресценция при этих концентрациях практически принадлежит димерами и тетрамерам.

Влияние концентрации красителя на временны́е характеристики акридинового оранжевого

Как было указано в начале доклада, в нашу задачу входило определение временны́х характеристик излучения: 1) длительности возбужденного состояния по поглощению и флуоресценции, 2) длительности фосфоресценции и 3) вероятности перехода из флуоресцентного состояния в метастабильное.

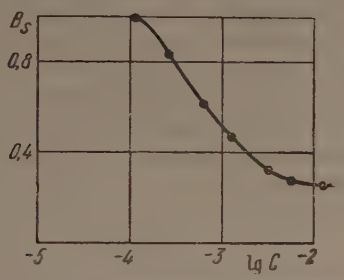


Рис. 7. Зависимость выхода суммарного излучения спиртовых растворов акридинового оранжевого от концентрации красителя

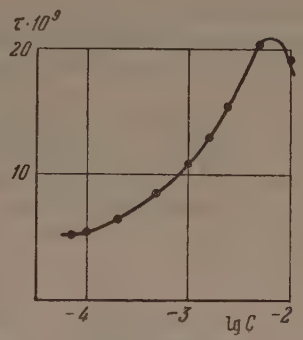


Рис. 8. Зависимость длительности флуоресцентного состояния акридинового оранжевого в спиртовых растворах при $t = -183°$ от концентрации красителя

Силы осцилляторов мономеров и димеров, определенные из рис. 5, относятся как 1 : 1,15. Отсюда, если принять во внимание, что при определении из поглощения длительности возбужденного состояния надо учесть отношение квадратов частот максимумов полос поглощения, мы получим, что длительности возбужденных состояний мономеров и димеров приблизительно равны. Возникает, однако, вопрос, не правильнее ли было бы характеризовать ассоциированные и неассоциированные молекулы не силой соответствующих осцилляторов, а отношением силы осциллятора к числу π-электронов, как это иногда делается для аннелированных ароматических соединений. Если считать, что в димере число π-электронов, могущих участвовать в поглощении, в два раза больше, чем в мономере, то сила осциллятора, приходящаяся на один π-электрон, в нем в два раза меньше, чем в случае мономера.

Непосредственное определение длительности возбужденного состояния спиртовых растворов акридинового оранжевого при температуре жидкого воздуха было выполнено на фазовом флуорометре А. М. Бонч-Бруевича. Для возбуждения была выбрана ртутная линия 435 mμ, а для наблюдения применялся фильтр, пропускающий всю видимую длинноволновую область спектра, начиная от 540 mμ. Результаты опытов показаны на рис. 8. Из рисунка видно, что при переходе от малых к более высоким концентрациям красителя длительность флуоресценции (τ_1) возрастает в 5 раз. Возможно, что на первых стадиях данной кривой в изменении длительности флуоресценции участвует вторичное поглощение, но доля, вносимая им в общий эффект, вероятно, незначительна, так как в исследованной области концентраций имеется значительное концентрационное тушение, и, кроме того, с увеличением концентрации красителя коэффициент поглощения ртутной линии 435 mμ, при помощи которой производится возбуж-

дение, заметно возрастает, а спектр излучения сдвигается в красную область [*1]. Таким образом, мы приходим к гипотезе, что ассоциированные молекулы обладают большей длительностью возбужденного (флуоресцентного) состояния, чем неассоциированные [*2].

В то время как длительность флуоресценции при увеличении концентрации испытывает столь значительные изменения, длительность фосфоресценции практически не зависит от концентрации красителя. Зависимость длительности фосфоресцентного состояния акридинового оранжевого в спиртовом растворе при $t = -183°$ от концентрации красителя следующая:

C, моль л$^{-1}$	1,3	6,5	1,3	3,2	6,5	13
τ_2, сек	1,65	1,6	1,7	2,0	1,75	1,68

Этот факт отсутствия влияния степени ассоциации на длительность метастабильного состояния акридинового оранжевого в замороженных спиртовых растворах, хотя и находится в некотором согласии с малой по сравнению с флуоресценцией зависимостью спектров фосфоресценции от концентрации красителя, все же вызывает удивление.

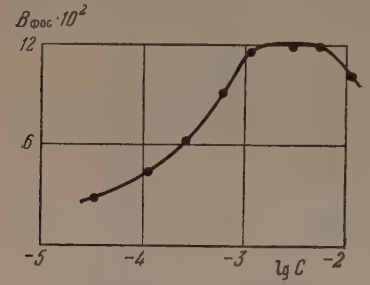


Рис. 9. Зависимость относительного выхода фосфоресценции акридинового оранжевого в спиртовых растворах при $t = -183°$ от концентрации красителя

Любопытную картину представляет изменение относительного выхода фосфоресценции с ростом концентрации красителя (рис. 9). В области концентраций $5 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$ выход быстро увеличивается с 3 до 12%, в области концентраций $1 \cdot 10^{-3} \div 6{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль л$^{-1}$ он остается постоянным, а при дальнейшем увеличении концентрации немного падает. По соображениям, изложенным выше при рассмотрении изменения длительности флуоресценции (τ_1) с ростом концентрации красителя, мы считаем, что лишь сравнительно небольшая часть наблюдаемого изменения может быть отнесена за счет вторичного поглощения.

Относительный выход фосфоресценции, как было показано одним из нас [8, 15], связан следующим соотношением с молекулярными константами[*3]:

$$B_{фос} = \frac{r}{p} \pi \tau_2,$$

где $B_{фос}$ — относительный выход фосфоресценции, p и π — вероятности переходов с излучением в нормальное состояние соответственно с флуоресцентного и фосфоресцентного уровней, τ_2 — длительность фосфоресценции и r — вероятность перехода с флуоресцентного уровня на метастабильный.

[*1] Этот сдвиг, как было указано выше, не является результатом вторичного поглощения.

[*2] После того как данная работа была закончена и доложена на семинаре лаборатории, мы познакомились с данными Шмиллена [14], который обнаружил возрастание τ_1 при увеличении концентрации красителя в водных растворах акридинового оранжевого при комнатной температуре и показал, что оно связано с процессами ассоциации. Решающим аргументом в пользу этой гипотезы было отсутствие возрастания τ_1 при увеличении концентрации красителя в растворе бензола, где не происходит ассоциации. При объяснении своих результатов Шмиллен выдвигает гипотезу, что флуоресцируют лишь мономеры и тетрамеры, а димеры не флуоресцируют. Мы не можем согласиться с этой гипотезой, так как в области весьма значительного изменения τ_1 тетрамеры почти отсутствуют.

[*3] При этом предполагается, что на метастабильном уровне нет тушения, не зависящего от времени.

Как было показано выше, τ_2 не изменяется с ростом концентрации красителя, поэтому у нас нет оснований предполагать, что ассоциация вызывает какое-то зависящее от времени тушение метастабильных молекул, и мы можем положить, как это обычно делается при исследованиях фосфоресценции при температуре жидкого воздуха,

$$\pi\tau_2 = 1.$$

Тогда

$$B_{\text{фос}} = \frac{r}{p}.$$

Отношение r/p может увеличиваться либо за счет увеличения r, либо за счет уменьшения p. Последнее в первом приближении можно считать равным $1/\tau_1$. В нашем случае в области концентраций $5\cdot10^{-5} \div 1\cdot10^{-3}$ моль $л^{-1}$ τ_1 увеличивается не более чем в 2,5 раза, поэтому можно считать, что ассоциация приводит также и к увеличению r.

В заключение следует отметить, что в данном докладе мы стремились дать объяснение всех полученных нами результатов с единой точки зрения, а именно — с позиций гипотезы о механической смеси различных ассоциатов. Эта гипотеза часто применяется при интерпретации спектров поглощения ассоциирующих красителей. Ее оправданием считается пересечение в одной точке всех кривых поглощения для различных концентраций. Это далеко не всегда верно, и, вероятно, данная гипотеза является очень грубым приближением к истине. Тем не менее, первую попытку совместного рассмотрения в едином аспекте абсорбционных, флуоресцентных и фосфоресцентных характеристик ассоциированных растворов естественно произвести в рамках указанной теории.

Цитированная литература

1. Вавилов С. И., ЖЭТФ, **13**, 13 (1943).
2. Вавилов С. И., Собр. соч., т. II.— Изд. АН СССР, М., 1952; Феофилов П. П., Свешников Б. Я., ЖЭТФ, **10**, 1372 (1940); Пекерман Ф. М., Диссертация, 1948; Галанин М. Д., Диссертация, Труды ФИАН, 5, 382 (1950).
3. Вавилов С. И., Галанин М. Д., ДАН СССР, **67**, 811 (1949).
4. Förster Th., ZS. Elektrochem., **53**, 93 (1949).
5. Теренин А. Н., Ермолаев В. Л., ДАН СССР, 85, 547 (1952).
6. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.— ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
7. Левшин Л. В., ЖЭТФ, **28**, 201 (1955).
8. Свешников Б. Я., ДАН СССР, **105**, 1208 (1955).
9. Левшин В. Л., ZS. f. Phys., **43**, 230 (1927).
10. Zanker W., ZS. f. phys. Chem., **200**, 250 (1952).
11. Tompson H., J. Chem. Soc. (London), 328 (1948).
12. Свешников Б. Я., Дикун П. П., ДАН СССР, 65, 637 (1949); ЖЭТФ, **19**, 1000 (1949); Schull H., J. Chem. Phys., **17**, 295 (1949).
13. Кравец Т. П., Песькина А. Л., Жидкова З. В., Изв. АН СССР, Серия физич., **14**, 493 (1950).
14. Schmillen A., ZS. f. Natur., 9a, 1036 (1954).
15. Свешников Б. Я., ЖЭТФ, **18**, 878 (1948).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Л. А. КУЗНЕЦОВОЙ и Б. Я. СВЕШНИКОВА

М. Д. Галанин.—Исключалась ли Вами реабсорбция при измерениях длительности?

Б. Я. Свешников.— Нет, однако из работ Шмиллена и Бонч-Бруевича следует, что объяснить пятикратное увеличение длительности одной реабсорбцией невозможно.

М. В. Савостьянова.—Что Вы могли бы противопоставить механическому представлению о смеси мономеров и димеров?

Б. Я. Свешников.—Если бы я мог противопоставить что-нибудь достаточно определенно, я бы это сделал здесь. Мне не нравится гипотеза, предполагающая, что раствор представляет собой механическую смесь мономеров, димеров и тетрамеров с неизменными свойствами при всех концентрациях. Я думаю, что мономеры не могут остаться неизменными при ассоциации и их свойства должны меняться. Помимо близкого действия, должно существовать некоторое дальнодействие.

В. Л. Левшин.— Взаимное влияние ассоциатов друг на друга и на мономеры желательно исследовать. Действительно, молекулярное поле меняется, но это, вероятно, будет изменение второго порядка малости. Сначала надо выяснить всю кинетику образования димеров, изучить устойчивые положения равновесия, а потом рассматривать, как на эти более или менее прочные образования действует молекулярное поле.

А. Н. Теренин.— Докладчик правильно указывает, что к концентрированным растворам электролитов простые представления о равновесии мономеров, димеров и тетрамеров применимы с ограничениями. Здесь следует применять коллоидную электрохимию, понятиями которой исследователи, работающие в области люминесценции, до сих пор не пользовались.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Х. Л. АРВАН

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ НА АГРЕГАЦИЮ КРАСИТЕЛЕЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В процессе агрегации красителей существенную роль играет как природа самого красителя, так и природа растворителя. Влияние растворителя определяется, повидимому, тем, в какой степени способствуют или, наоборот, препятствуют соединению молекул красителя окружающие их сольваты.

Для последовательного изучения влияния среды на агрегацию красителя исследовались спектры поглощения раствора красителя в смешанных растворителях переменного состава. Одной из составляющих смеси была вода, являющаяся, как известно, наиболее благоприятной средой для агрегации красителя; второй — органический растворитель. При изменении состава растворителя концентрация красителя в растворе оставалась неизменной.

В работе использовались красители, очищенные на кафедре красящих веществ ЛТИ. Органические растворители были подвергнуты осушке и перегонке. Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре СФ-4.

Результаты измерений спектров поглощения у нескольких сильно агрегирующих красителей (метиленового голубого, родулинового оранжевого NO и др.) показали, что при изменении состава растворителя спектр поглощения красителя изменяется (рис. 1).

Для сравнения действия различных органических растворителей рассматривалось влияние количества органической составляющей растворителя на следующие характеристики:

а) отношение величин максимумов длинноволновой и коротковолновой полос поглощения γ, принимаемое нами (в первом приближении) в качестве критерия степени ассоциации красителя;

б) положение длинноволновой полосы поглощения.

Из рис. 2 и 3, изображающих зависимость величины γ от состава растворителя, видно, что:

а) ход γ меняется при переходе от одной органической составляющей растворителя к другой;

б) в большинстве случаев ход изменения γ имеет неравномерный характер: при малом содержании органической составляющей в растворителе наблюдается крутой подъем γ, при большом содержании органической составляющей в растворителе скорость изменения γ уменьшается; в ряде случаев кривая переходит к насыщению *;

в) соотношение между составляющими растворителя в области резкого изменения крутизны кривой различно для различных веществ.

В ряде случаев спектры поглощения красителей в сложных растворителях несколько сдвинуты относительно спектров в чистых растворителях в сторону бо́льших длин волн (рис. 4 и 5) **. Максимальный сдвиг спектра соответствует приблизительно тому же составу сложного растворителя, который характерен для изменения крутизны кривой γ (см. рис. 2 и 4).

Рассмотренный нами ход γ, λ_{max} и S говорит об отсутствии в растворе аддитивной смеси двух типов сольватов.

Нами была принята рабочая гипотеза о возможности образования в растворе сложных комплексов определенного состава. Спектры поглощения

---

* Нужно отметить, что величина γ в слабо агрегированных растворах определяется лишь приблизительно ввиду отсутствия явного коротковолнового максимума.

** Подобное явление наблюдалось Брукером с сотрудниками [1] в водно-пиридиновых растворах различных мероцианинов.

комплексов отличны от спектров поглощения красителя в однородных растворителях. Результаты наших исследований сидетельствуют о том, что полоса поглощения такого комплекса сдвинута в сторону длинных волн по сравнению с полосами поглощения красителя в чистых растворителях.

Неравномерный ход и загиб кривой γ показывает, что образование сложных комплексов в большей или меньшей степени препятствует агрегации

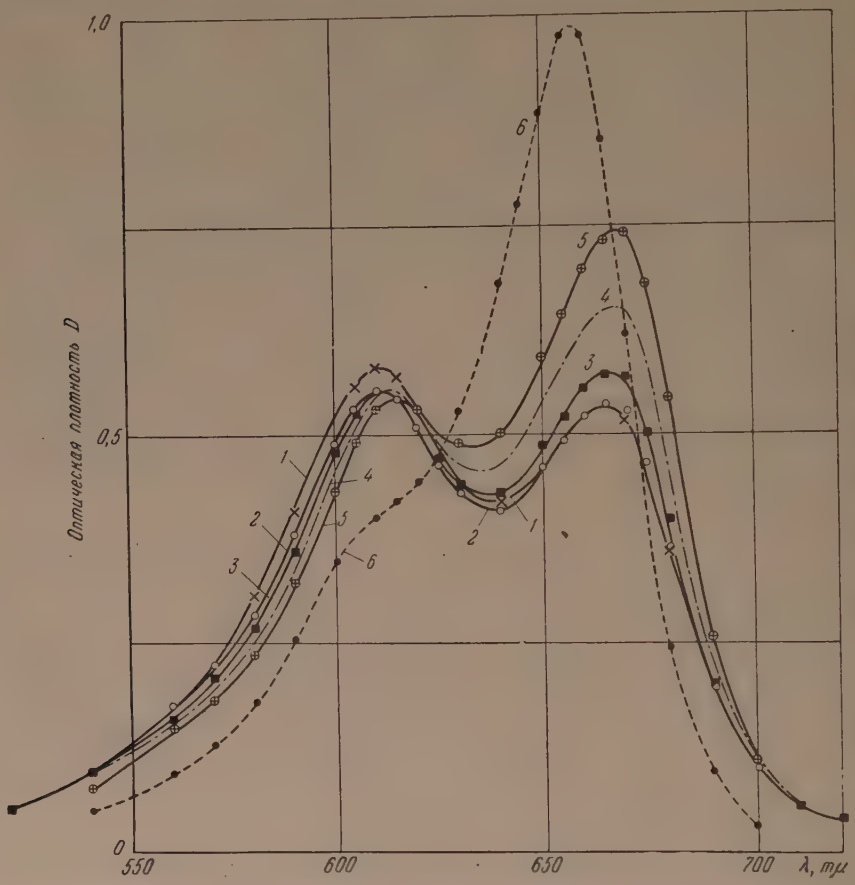


Рис. 1. Влияние на спектр поглощения метиленового голубого ($C = 9{,}0 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$) соотношения составляющих в растворяющей смеси изобутиловый спирт — вода: *1* — 0 : 100%, *2*—1 : 99%, *3*—2,5 : 97,5%, *4*—5 : 95%, *5*—10 : 90%, *6*—100 : 0%

красителя в растворе. Молекулы воды, входящие в комплексы, не могут способствовать агрегации красителя.

При полном отсутствии агрегации в смеси (насыщение функции γ удобной характеристикой быстроты возникновения комплексов и, следовательно, степени дезагрегации служит тангенс угла наклона начального прямолинейного участка кривой γ.

Из рассмотренных соединений наибольшей активностью в отношении образования комплексов обладает пиридин (близок к нему хинолин). Максимальное количество комплексов в растворе образуется в смеси, содержащей приблизительно 10% пиридина в растворителе (по объему), т. е. в такой смеси, в которой на 40 молекул воды приходится всего 1 молекула пиридина. Этого оказывается достаточно, чтобы значительным образом изменить свойства растворителя, влияющие на положение и характер кривых поглощения и на агрегацию красителя.

В гомологическом ряду спиртов (а также кетонов) наблюдается увели

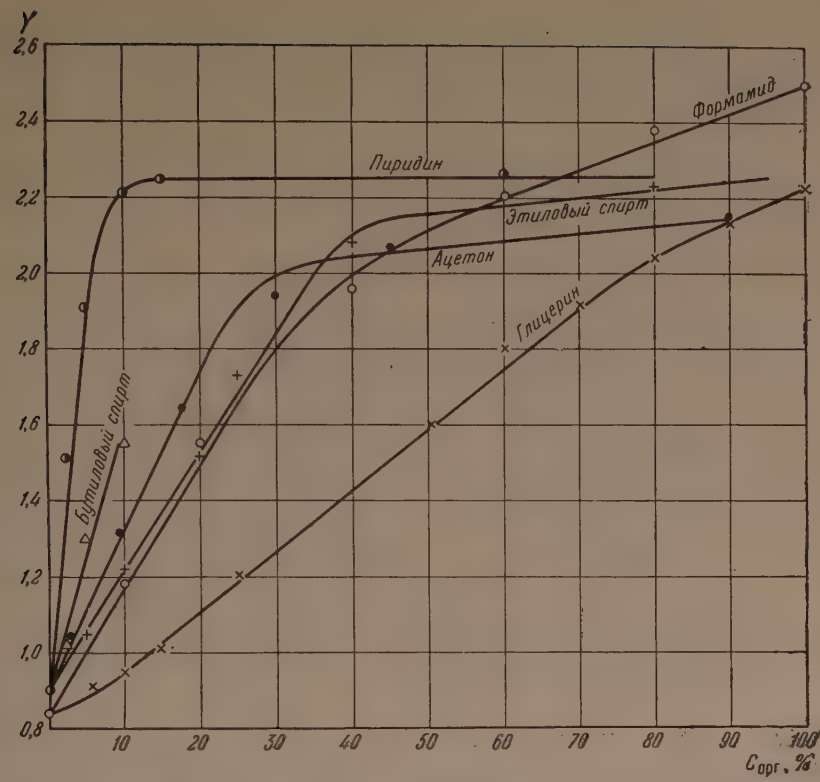


Рис. 2. Зависимость отношения между величинами максимумов длинноволновой и коротковолновой полос поглощения (γ) метиленового голубого ($C = 9{,}0 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$) от содержания органической составляющей в водно-органическом растворе ($C_{орг}$)

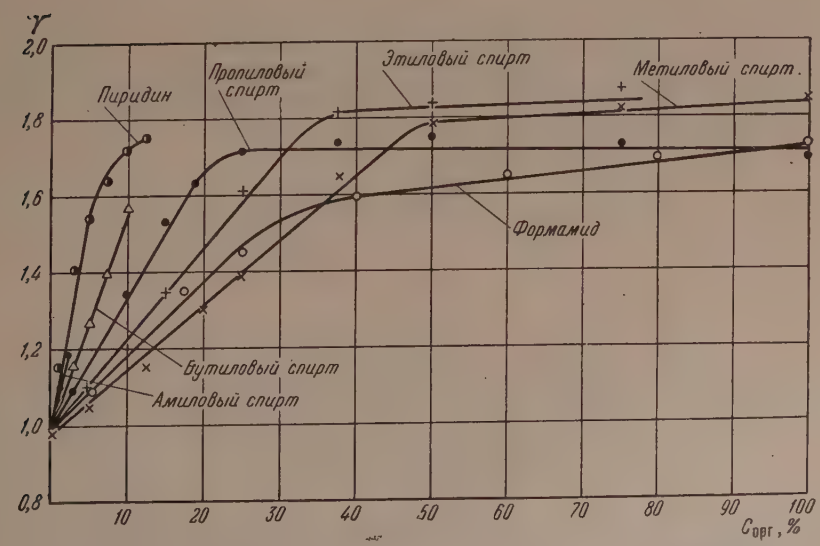


Рис. 3. То же, что на рис. 2, но для родулинового оранжевого ($C = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$)

чение тангенса угла наклона кривой γ при увеличении порядкового номера спирта. При этом изоспирты действуют несколько слабее, чем соответствующие нормальные спирты (см. таблицу): повидимому, существенна длина цепочки молекулы спирта.

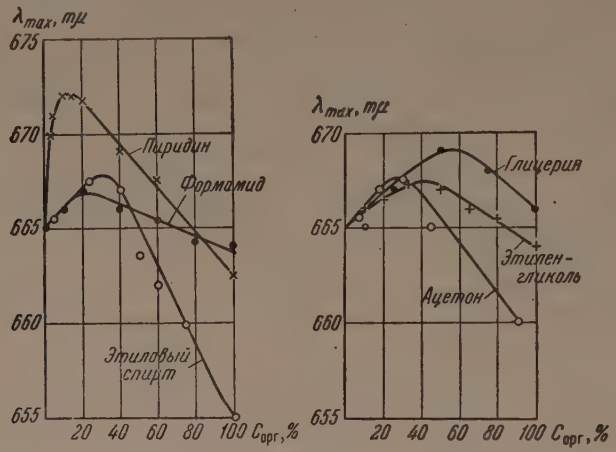


Рис. 4. Зависимость положения максимумов кривых поглощения метиленового голубого от содержания органической составляющей в водно-органическом растворе ($C_{орг}$)

Наряду с этим, с увеличением молекулярного веса спирта область изменения крутизны кривой γ (и соответствующая ей область максимального сдвига кривой поглощения) перемещается в сторону меньшего содержания спирта в смеси.

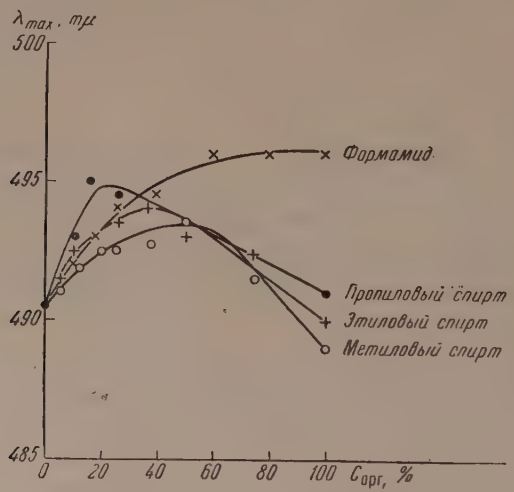


Рис. 5. То же, что на рис. 4, но для родулинового оранжевого

Как следует из рис. 2 и 3, для некоторых соединений функция γ не имеет области насыщения. В этих случаях следует предположить или малую вероятность образования комплексов, или отсутствие у них дезагрегирующего действия. Так, например, из сравнения рис. 2 и 4 видно, что образование максимального количества водно-глицериновых комплексов (при 60% глицерина в смеси) не прекращает агрегации метиленового голубого.

В водно-глицериновых растворах пиронина G не наблюдается вообще сдвига максимума кривой поглощения.

Слабую активность в смысле разрушения агрегатов красителя и сдвига кривой поглощения проявляют комплексы, содержащие формамид.

Причину значительного разнообразия в поведении различных комплексов следует, повидимому, искать в структуре составляющих эти комплексы молекул.

Величина тангенсов углов наклона кривой γ для растворов родулинового оранжевого NO в водно-спиртовых смесях

№ п/п	Наименование спирта	tg α
1	Метиловый	0,80
2	Этиловый	1,21
3	Пропиловый	1,70
	Изопропиловый	1,35
4	Бутиловый	2,77
	Изобутиловый	1,95
5	Амиловый	5,30
	Изоамиловый	3,00

Усиление дезагрегирующего действия наблюдается при увеличении различия между составляющими комплекса (например, с ростом числа атомов углерода в гомологических рядах спиртов при комбинировании молекул спиртов с молекулами воды). Существенную роль играет различие между величинами диэлектрических постоянных отдельных составляющих комплекса. За некоторым исключением (диоксан, циклогексанол) наибольшее оптическое действие проявляют те комплексы, в состав которых входят, наряду с водой (ε=81), молекулы с малым значением диэлектрической постоянной (пиридин ε=12,5, хинолин ε=9,0). Слабое оптическое действие характерно для комплексов, молекулы которых имеют диэлектрическую постоянную, близкую к диэлектрической постоянной воды (глицерин ε=56,0, формамид ε=84,0).

Дипломантом А. Е. Станевичем под руководством Н. Г. Ярославского методом инфракрасного поглощения было проведено сравнение протоно-акцепторных свойств некоторых органических веществ. Наиболее активными в этом отношении оказались пиридин и хинолин, что согласуется с их большой дезагрегирующей способностью. Этот факт находится в соответствии с предположением о роли водородной связи в образовании комплексов и при дальнейшем подтверждении может оказаться плодотворным для выяснения природы ассоциации красителей в растворах.

Смерть Т. П. Кравца лишила меня возможности выразить ему глубокую благодарность за повседневный интерес к данной работе, который он сохранял до последних дней своей жизни. Работа была выполнена под руководством М. В. Савостьяновой, которой я приношу свою благодарность.

Цитированная литература

1. Brooker L. G. S., Keves G. H., Heseltine D. W., JACS, 73, 5350 (1951).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Х. Л. АРВАН

В. Л. Левшин.—Несколько лет назад у нас проводилась аналогичная работа, изучалось свечение полиенов. Так же, как у докладчика, обнаружилось очень большое влияние малых количеств примеси. Я объяснял это образованием вокруг полиенов сольватной оболочки примеси, которая сильно повысила люминесцентную способность.

В. К. Матвеев. — Как мне кажется, при продолжении работы нужно изменять pH среды. Вероятно, дело здесь заключается в том, что вода взаимодействует с пиридином. При работе со спиртами должно происходить изменение pH среды, хотя и в меньшей степени.

Х. Л. Арван.— Изменение pH среды для этих красителей производилось в широких масштабах. Специальное изменение pH растворов красителей вызывало другие изменения их спектров.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. Т. ВАРТАНЯН

ТЕМНОВЫЕ РЕАКЦИИ В КРАСИТЕЛЯХ

Известно, что спектральные кривые поглощения водных растворов ряда красителей изменяются при изменении их концентрации в растворе. Для некоторых красителей эти изменения удается объяснить различной степенью агрегации ионов красителя при различных концентрациях. В твердых слоях красителей, осажденных из растворов, должны присутствовать агрегаты высокого порядка. Спектр поглощения таких слоев обычно отличен от спектра растворов. Переход красителя из растворенного состояния в компактное может сопровождаться следующими изменениями в спектре: а) сдвигом максимумов поглощения в сторону меньших частот, б) изменением относительных высот максимумов, в) расширением полос поглощения и г) появлением новых полос. В настоящее время достоверно установлено, что для твердых слоев красителя кривая поглощения может быть различной в зависимости от условий их осаждения из раствора.

В явлениях агрегации важная роль отводится молекулам воды. Поэтому представляло интерес исследовать компактные слои красителей, полученные возгонкой в вакууме, так как при этом условия для агрегации были менее благоприятными, нежели при осаждении слоев из раствора. Исследование таких слоев важно и потому, что для тщательной очистки красителей (например родамина Б, фталоцианинов и др.) иногда прибегают к вакуумной возгонке. Однако стабильность молекул при возгонке красителя до сих пор детально не исследовалась. Кроме этих двух вопросов, в докладе будет рассмотрено также взаимодействие паров воды с компактными слоями красителей при температурах 120÷180°.

Экспериментальная часть

Для получения возогнанных слоев на поверхность кварцевого «пальца» наносили слой исследуемого красителя осаждением из спиртового раствора. «Палец» вставляли в стеклянную рубашку, присоединенную к высоковакуумной установке. Внутри стеклянной рубашки, на расстоянии 10 мм от слоя красителя, помещали кварцевые пластинки, на поверхности которых осаждался возогнанный краситель. Полученные возгонкой слои были совершенно равномерными и однородными. Они обладали селективным отражением, характерным для данного красителя.

Для обнаружения взаимодействия между парами воды и слоем красителя в реакционный сосуд впускали пары воды упругостью 20 мм Hg, после чего температура слоя повышалась до 120÷180°, в зависимости от того, какой краситель исследовался. После нескольких часов термической обработки красителя пары воды удалялись и производилась возгонка образовавшегося продукта. Полученные на поверхности кварцевых пластинок в результате возгонки слои подвергались спектрофотометрированию.

Были исследованы метиленовый голубой, кристаллический фиолетовый и родамины Б, Ж и 6Ж.

Результаты

Спектр поглощения слоя красителя, нанесенного возгонкой в вакууме

1. Метиленовый голубой. Спектр поглощения слоя метиленового голубого, полученного возгонкой при 130°, приведен на рис. 1 (кривая *1*). Кривая промерена сразу после извлечения слоя из вакуума, так как при длительном пребывании слоя на воздухе он изменяется и становится фиолетовым (кривая *2*). На кривой *1* положение и относительная высота максимумов поглощения находятся в хорошем согласии с таковыми у водного раствора метиленового голубого при концентра-

ции красителя $2 \cdot 10^{-4}$ г мл$^{-1}$ (кривая *3*). Для последнего поглощение в области 610 mμ обусловлено в основном димерными ионами. Следовательно, поглощение свежих слоев метиленового голубого, полученных возгонкой в вакууме, обусловлено как мономерами, так и димерами. Так как элементарная ячейка кристаллов хлорида метиленового голубого, кроме четырех молекул красителя содержит еще шестнадцать молекул воды, то можно предположить, что переход голубой окраски слоя в фиолетовую связан с образованием кристаллов (определенной ориентации), для которых характерно поглощение в области 500 mμ.

2. К р и с т а л л и ч е с к и й ф и о л е т о в ы й. На рис. 2 приведены кривые поглощения слоев, полученных возгонкой в вакууме (кривая *1*) и осаждением из спиртового раствора (кривая *2*), и водного раствора при концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$. Кри-

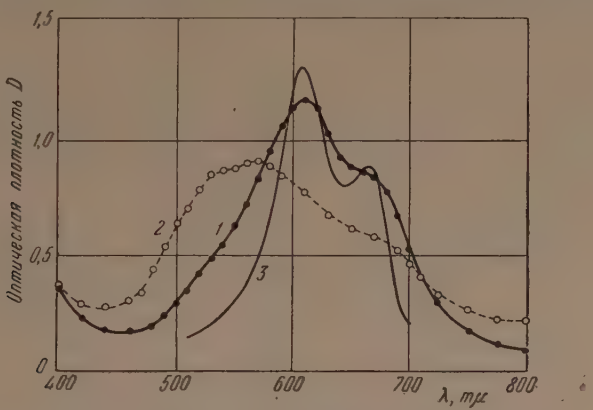


Рис. 1. Спектральные кривые поглощения метиленового голубого: *1* — твердый слой, температура возгонки 130°, спектр промерен сразу после извлечения слоя из вакуума, *2* — тот же слой после 10 час пребывания слоя на воздухе, *3* — водный раствор; концентрация $2 \cdot 10^{-4}$ г мл$^{-1}$

вая *1* довольно сильно отличается от кривой *2*. Если принять во внимание, что для водного раствора кристаллического фиолетового уже при концентрации красителя $6 \cdot 10^{-4}$ г мл$^{-1}$ максимум при 540 mμ выше максимума при 588 mμ, то можно заключить, что спектр поглощения слоя, полученного возгонкой, близок к спектру поглощения растворов, но смещен в сторону меньших частот примерно на 1000 см$^{-1}$. В таком случае высокий максимум на кривой поглощения слоя, полученного осаждением из спиртового раствора, должен иметь происхожение, отличное от максимума при 540 mμ на кривой поглощения раствора. Предположение, что в слоях кристаллического фиолетового, полученных осаждением из спиртового раствора, носителями коротковолнового максимума при 540 mμ являются ассоциаты молекул красителя с водой, нуждается в уточнении, так как длительное пребывание слоев, полученных возгонкой, в атмосфере паров воды не приводит к существенным изменениям кривой поглощения (рис. 3). Лишь в атмосфере насыщающих пространство паров воды максимум при 580 mμ становится выше максимума при 630 mμ и несколько смещается в сторону коротких волн (до 570 mμ, кривая *4*). Кривая поглощения слоя, осажденного из спиртового раствора и находящегося в вакууме, похожа на кривую поглощения слоя, полученного возгонкой, но находящегося в атмосфере паров воды. Следовательно, появление максимума при 540 mμ на кривой *2* (рис. 2) едва ли является результатом действия на слой только влаги. Возможно, что оно связано также с кристаллизацией, имеющей место при осаждении слоя из раствора.

3. Р о д а м и н Б. Наши опыты показали, что при температурах выше 85° возгонка родамина Б, в отличие от других исследованных красителей, сопровождается образованием какого-то неокрашенного вещества. На рис. 4 приведены кривые поглощения слоев, полученных возгонкой в вакууме при 160° (кривая *1*) и осаждением из спиртового раствора (кривая *2*). Полученный возгонкой слой содержит значительное количество нового вещества, образовавшегося в результате нагревания красителя.

Образовавшееся бесцветное соединение обладает рядом интересных свойств. В водном растворе это бесцветное соединение переходит в родамин Б, как это видно из рис. 5, поскольку кривая *2* аналогична кривой поглощения водного раствора родамина Б. Вероятно, благодаря этому свойству изменение родамина Б при возгонке оставалось незамеченным.

Другим важным свойством бесцветного соединения является его чувствительность к свету. При освещении бесцветного соединения происходит регенерация красителя — уменьшение количества бесцветного соединения, как это следует из ослабления по-

глощения в ультрафиолетовой области (рис. 6), в которой бесцветное вещество характеризуется четко выраженными полосами с максимумами при 318, 277 и 235 mμ.

Наряду с регенерацией красителя во время освещения происходит его фотовыцветание, в результате которого кривая поглощения родамина Б искажается (рис. 7).

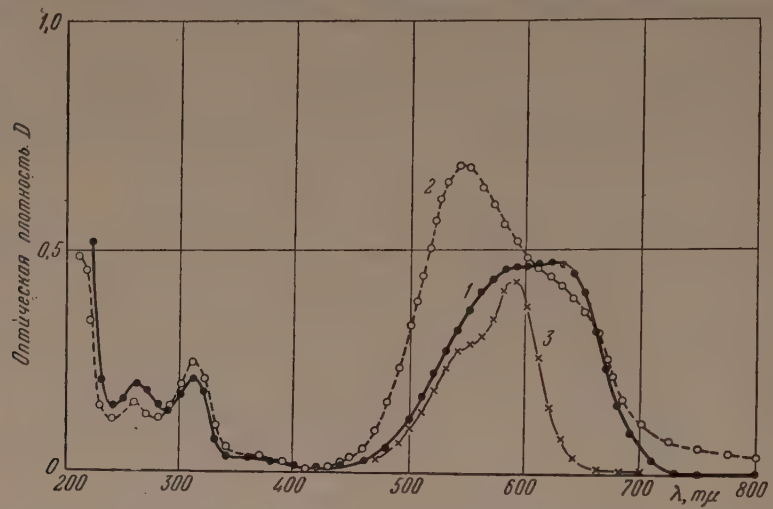


Рис. 2. Спектральные кривые поглощения кристаллического фиолетового: *1* — твердый слой, температура возгонки 150°, *2* —твердый слой, осажденный из спиртового раствора, *3* — водный раствор, концентрация $2 \cdot 10^{-5}$ г мл$^{-1}$

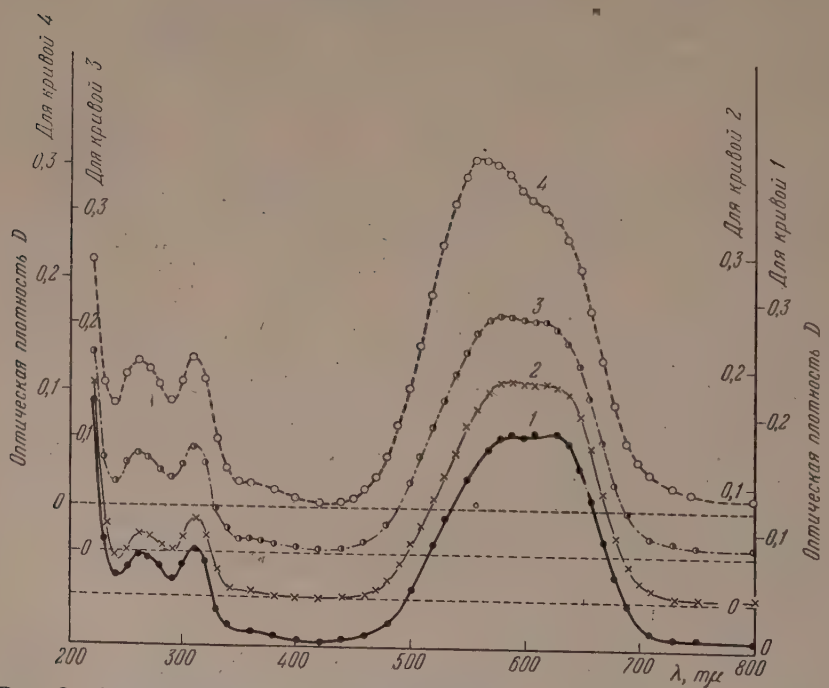


Рис. 3. Спектральные кривые поглощения слоя кристаллического фиолетового, нанесенного возгонкой в вакууме: *1* — сразу после извлечения слоя из вакуума, *2* — спустя 5 час после извлечения слоя из вакуума, *3* — после прибавления в вакуум паров воды (10 мм Hg), *4* — после прибавления в вакуум паров воды (20 мм Hg)

Полученные для родамина Б результаты сохраняют силу и для родамина Ж. Кривые поглощения для слоев родамина 6Ж, полученных возгонкой, совпадают с таковыми для слоев, осажденных из раствора. Различие кривых, полученных для родаминов Ж и 6Ж, вероятно, следует объяснить тем, что в молекулу первого красителя входит

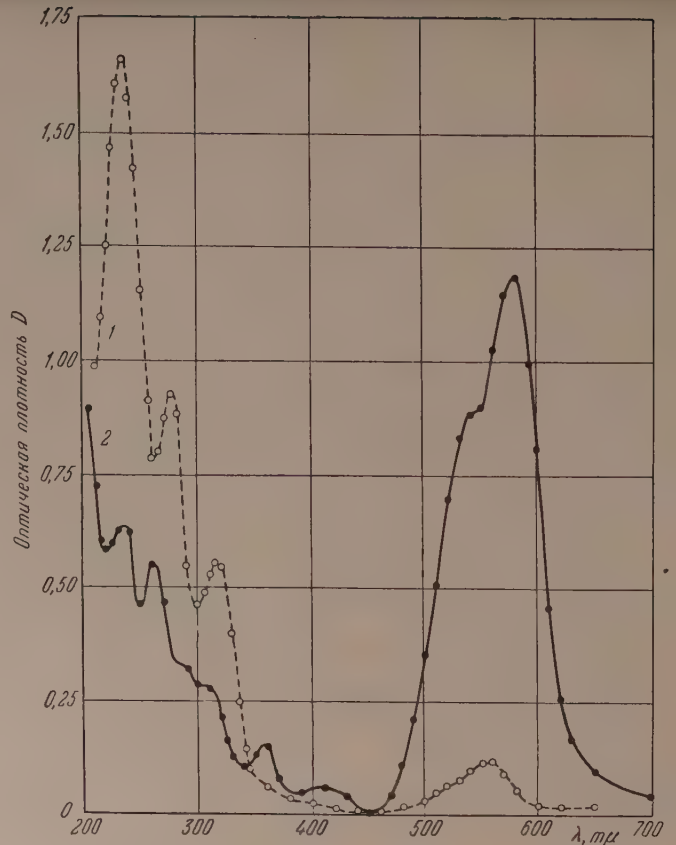


Рис. 4. Спектральные кривые поглощения слоев родамина Б: *1* — слоя, полученного возгонкой при 160°, *2* — слоя, осажденного из спиртового раствора

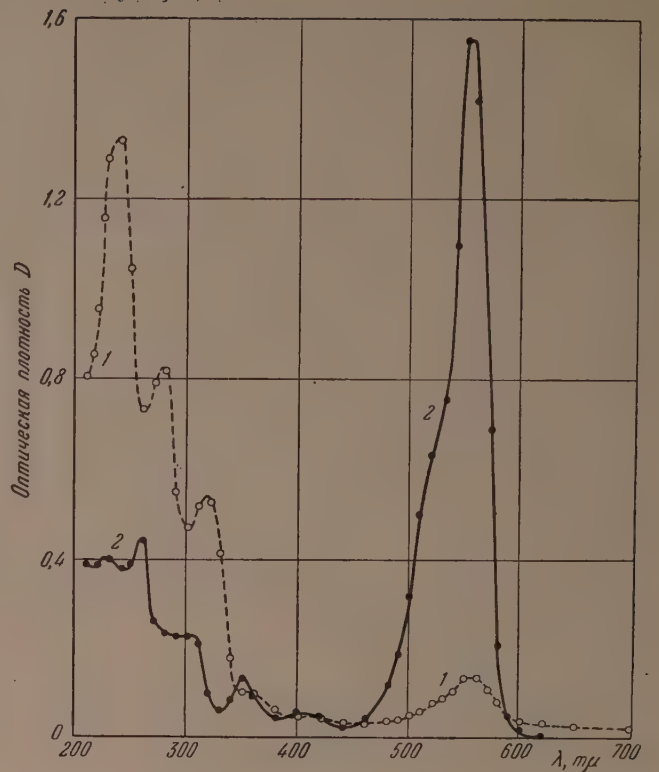


Рис. 5. Спектральные кривые поглощения слоев родамина Б: *1*— слоя, полученного возгонкой при 145°, *2* —водного раствора того же слоя

заместитель COOH, а в молекулу второго — $COOC_2H_5$. Известно, что в карбоксиле кислотные свойства гидроксильного водорода чрезвычайно усиливаются, и группа

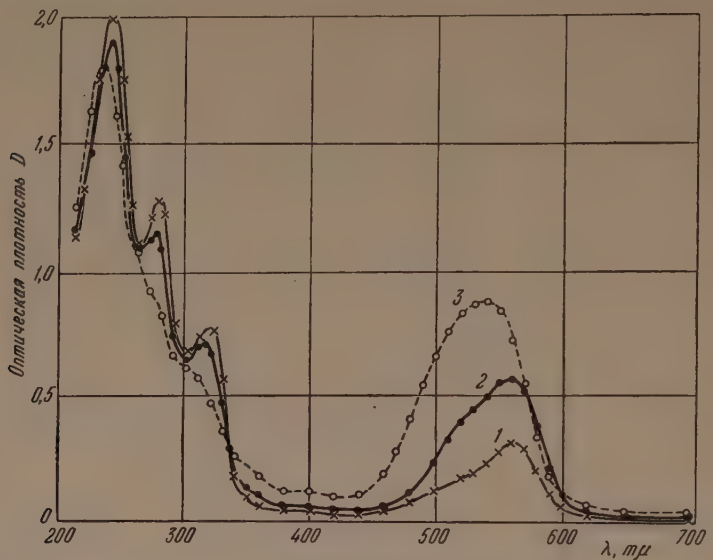


Рис. 6. Влияние освещения на спектральные кривые поглощения слоя, полученного возгонкой родамина Б при 180° в вакууме: *1* — сразу после извлечения слоя из вакуума, *2* — после 50 час освещения дневным светом, *3* — после 125 час освещения

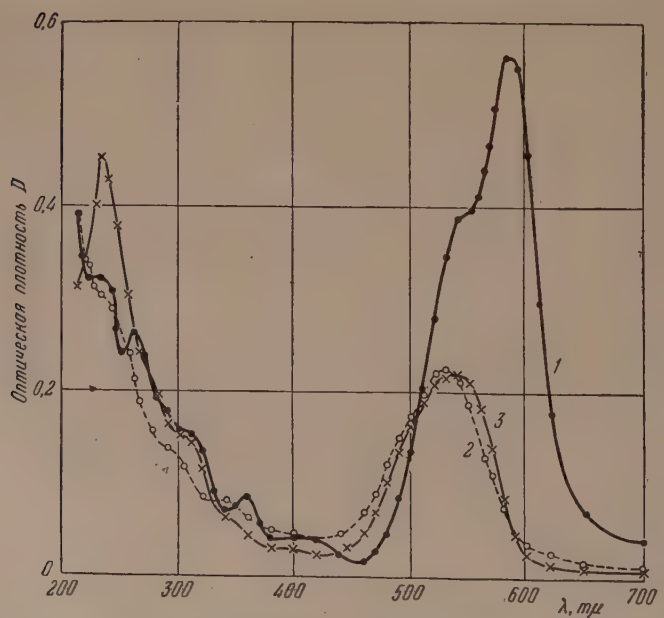


Рис. 7. Спектральные кривые поглощения слоев родамина Б: *1* — слоя, нанесенного осаждением из спиртового раствора, *2* — того же слоя, но после 50 час освещения дневным светом, *3*—после 125 час освещения слоя, полученного возгонкой

COOH сообщает молекуле отчетливо выраженные кислотные свойства. В таком случае появление бесцветного соединения может быть объяснено либо реакцией диспропорционирования, либо реакцией перегруппировки в пределах данной молекулы.

Взаимодействие слоев красителей с парами воды

4. Метиленовый голубой. Если слой метиленового голубого в течение нескольких часов находится при 135° в атмосфере паров воды, то наблюдается обесцвечивание красителя. Образовавшееся неокрашенное соединение легко возгоняется и потому может быть осаждено на кварцевую пластинку в виде равномерного прозрачного слоя. Спектр поглощения этого вещества, показанный на рис. 8 (кривая *1*), состоит из двух полос, максимумы которых находятся при 334 и 265 mμ и совпадают с максимумами лейко-основания в твердом состоянии, полученного нами восстановлением метиленового голубого газообразным сероводородом. Прочие свойства получен-

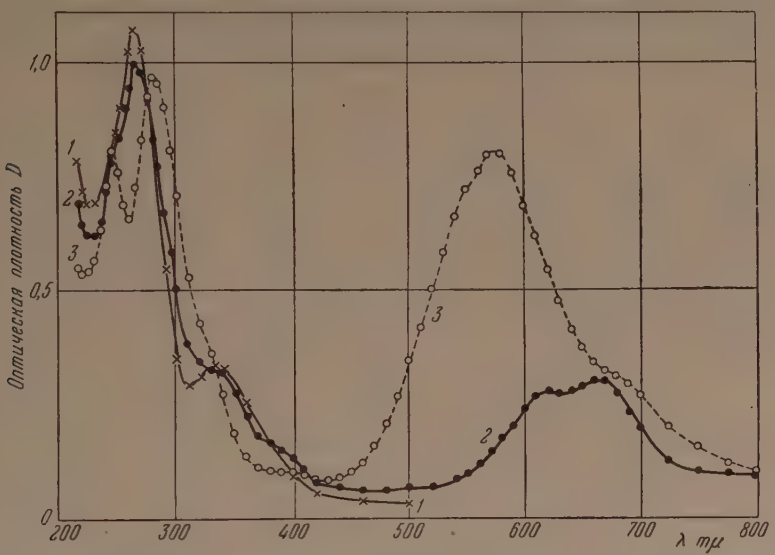


Рис. 8. Спектральные кривые поглощения бесцветного соединения, образовавшегося из слоя метиленового голубого при взаимодействии в течение нескольких часов с парами воды при температуре 135°, упругости паров 15 мм и при последующей возгонке: *1* —непосредственно после образования, *2* — спустя 2 часа после извлечения слоя из вакуума, *3* — то же спустя 200 час

ного неокрашенного соединения также свидетельствуют об образовании соединения, обладающего свойствами лейко-основания. Так, например, если слой бесцветного соединения длительное время находится в атмосфере влажного воздуха, то вначале он приобретает голубую окраску (кривая *2*), а затем — фиолетовую (кривая *3*). По мере регенерации красителя спектр лейко-основания постепенно переходит в спектр метиленового голубого. В видимой области спектра максимумы при 665 и 610 mμ на кривой *2* совпадают с максимумами для раствора. На кривой *3* в видимой области наблюдаются три максимума, совпадающие по положению с максимумами кривой *2* на рис. 1.

Водный раствор неокрашенного вещества, образовавшегося в результате взаимодействия метиленового голубого в твердом состоянии с парами воды, мгновенно превращается в раствор красителя. Спектр поглощения последнего совпадает со спектром водного раствора метиленового голубого.

На воздухе слой бесцветного соединения, образовавшегося из метиленового голубого при взаимодействии с парами воды, постепенно окрашивается. Спектр поглощения водного раствора такого окрашенного слоя тоже совпадает со спектром поглощения раствора метиленового голубого.

Совокупность этих фактов свидетельствует о том, что в результате взаимодействия метиленового голубого в твердом состоянии с парами воды образуется при 100° и выше бесцветное соединение, обладающее свойствами лейко-основания.

5. Кристаллический фиолетовый. Если возгонка кристаллического фиолетового осуществляется в атмосфере паров воды (20 мм Hg), то на кварцевую пластинку оседает не только кристаллический фиолетовый, но и какое-то бесцветное соединение. Спектр поглощения слоя, полученного в указанных условиях, показан на рис. 9 (кривая *1*). В то время как в видимой области спектра поглощение для этого слоя и поглощение для слоя кристаллического фиолетового, возогнанного в условиях вакуума, совпадают, поглощение в ультрафиолетовой области у этих слоев существенно отлично (рис. 2, кривая *1*). На кривой *1* рис. 9 выделяется сильная

полоса с максимумом при 270 mμ, характерная для лейко-основания. Полоса с максимумом при 310 mμ может принадлежать и кристаллическому фиолетовому и его лейко-основанию, но она более характерна для красителя. Что же касается полосы с максимумом при 362 mμ, то она может принадлежать только красителю.

Бесцветное соединение под действием света вновь переходит на воздухе в кристаллический фиолетовый (рис. 9, кривая 2). Усиление поглощения в видимой области сопровождается смещением максимума при 270 mμ до 260 mμ, характерного для красителя. Следовательно, в результате взаимодействия кристаллического фиолетового с парами воды при температурах выше 100° образуется бесцветное соединение, обладающее свойствами лейко-основания.

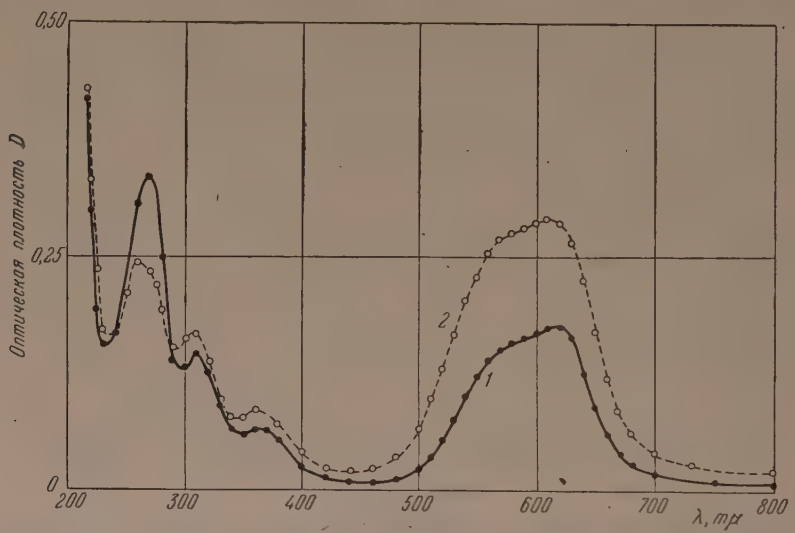


Рис. 9. Спектральные кривые поглощения слоя кристаллического фиолетового, осевшего на кварцевую пластинку при возгонке в атмосфере паров воды: *1* — непосредственно после оседания, *2* — после 100 час освещения дневным светом

Можно предположить, что в результате рассмотренного выше взаимодействия образуется не лейко-форма красителя, а его карбинольное основание, поскольку известно, что основные трифенилметановые красители в водных растворах подвергаются гидролизу, вследствие чего устанавливается химическое равновесие, которое для кристаллического фиолетового может быть записано уравнением

$$\{[(CH_3)_2N-C_6H_4]_3C\}^+ + H_2O \rightleftarrows \{[(CH_3)_2N-C_6H_4]_3C-OH\} + H^+.$$

Сходство спектров поглощения лейко-основания и карбинольного основания затрудняет безоговорочный выбор между двумя соединениями, но, поскольку бесцветное соединение по своим свойствам тождественно соединению, возникающему при взаимодействии кристаллического фиолетового с сероводородом, являющимся активным восстановителем, нам кажется, что предпочтение следует отдать лейко-форме.

Для метиленового голубого также предполагается, что в водном растворе может иметь место присоединение OH^- к центральному атому азота и H^+ к атому азота одной из аминогрупп. В результате такого гидролитического присоединения должно образоваться бесцветное соединение. Однако спектр поглощения последнего неизвестен. Так как свойства соединений, возникающих в результате взаимодействия метиленового голубого с газообразным сероводородом и парами воды, тождественны, то мы склонны думать, что твердое вещество образующееся в результате взаимодействия метиленового голубого с парами воды, также является лейко-формой красителя.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Б. С. НЕПОРЕНТ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СПЕКТРАХ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ УРОВНЕЙ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

(*Краткое содержание доклада**)

1. Доклад посвящен вопросу о природе внутримолекулярных процессов, определяющих образование различных типов сплошных спектров сложных ароматических соединений.

В 1951 г. автором было установлено [1], что характер спектров сложных ароматических соединений полностью определяется внутримолекулярными взаимодействиями и что среда играет в этом смысле подчиненную роль. Было обнаружено, что, кроме зеркально симметричных спектров поглощения и флуоресценции, обнаруженных В. Л. Левшиным [2], существуют также спектры, характеризуемые соотношениями ширины: $\Delta\nu = k\nu_m^2$, где ν — ширина полосы, k — постоянный коэффициент, а ν_m — частота, соответствующая положению максимума полосы.

Поскольку единственным фактором, определяющим ширину полос данного соединения, является их положение в спектре, в работах [1, 3] был сделан вывод, что образование рассматриваемых спектров следует связывать с расширением электронных уровней, обусловленным сильными внутримолекулярными взаимодействиями. В соответствии с этим было предложено называть спектры такого рода «спектрами затухания».

Представления о природе зеркально симметричных спектров, развитые В. Л. Левшиным [2], предусматривают относительно слабую связь электронной и колебательной энергии в соответствующих молекулах, причем взаимодействие между нормальными колебаниями приводит, как нами было показано [1, 3], к наиболее совершенной форме зеркальной симметрии рассматриваемых спектров, которые, в соответствии с классической аналогией, было предложено называть «модуляционными спектрами».

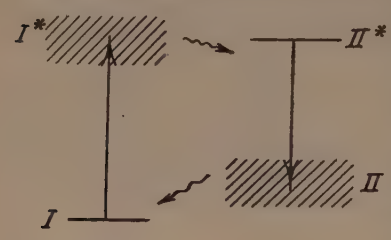
В тех же работах [1, 3] была дана формулировка следствий принципа Франка — Кондона для сложных молекул и было показано, что ширина модуляционных спектров, так же как и расстояние между их максимумами, определяется изменением равновесной конфигурации молекулы при изменении ее электронного состояния. Была также предложена схема, описывающая образование модуляционных спектров при помощи конфигурационной координаты, которая в простейших случаях может быть связана с определенной геометрической характеристикой молекулы, а в более сложных представляет собой обобщенный параметр, характеризующий всю колебательную систему или ту часть нормальных колебаний, которая связана с электронным переходом в молекуле. Позже Б. И. Степанов [4], исходя из аналогичных представлений, предпринял попытку решить задачу о форме модуляционных спектров в более общем виде. Все эти результаты представляют, естественно, лишь некоторое приближение и требуют значительных уточнений, однако природа физических процессов, определяющих появление модуляционных сплошных спектров сложных молекул, представляется в настоящее время достаточно выясненной.

В работах [1, 3] была также сделана попытка конкретизировать внутримолекулярные взаимодействия, приводящие к появлению спектров затухания, предположив весьма сильную связь между электронными и колебательными состояниями молекулы. Вероятность такого обмена энергией должна иметь значение порядка частоты молекулярных колебаний, т. е. 10^{13}—10^{14} сек$^{-1}$. Это предположение встречается, однако, с некоторыми трудностями, которые рассматриваются в докладе. Во всяком случае вопрос о природе внутримолекулярных процессов, приводящих к расширению электронных уровней и образованию спектров затухания, до последнего времени не был выяснен в такой степени, как это имеет место для модуляционных спектров.

В течение последних лет выполнен ряд исследований, результаты которых существенны для выяснения вопроса о природе сплошных спектров. На примере ряда фталимидов автором совместно с В. П. Клочковым и В. В. Зелинским [5, 6] было установлено, что переход от модуляционных спектров к спектрам затухания происходит параллельно со смещением спектра поглощения паров относительно спектра незамещенного

* Обзорный доклад будет опубликован в УФН; оригинальная часть работы опубликована в ЖФХ, **30**, 1048 (1956).

фталимида в сторону длинных волн. Этот переход связывается с усилением внутримолекулярных взаимодействий под влиянием замещающих групп, вызывающих нарушение симметрии π-электронного облака относительно симметрии основного скелета молекулы. Было, кроме этого, установлено [7], что в том же ряду происходит постепенное уменьшение относительного выхода фосфоресценции, и при переходе к веществам, характеризуемым спектрами затухания, способность молекул к длительному свечению исчезает. Исследования также показали [8], что по значениям коэффициента поглощения, выхода и длительности свечения растворов не наблюдается резких различий между этими двумя группами молекул. Спектры выхода паров нескольких изученных производных фталимида, принадлежащих к различным спектральным классам, резко различны. Для веществ, которым свойственны спектры затухания, при этом характерно продвижение границы антистоксова падения выхода далеко в область спектра флуоресценции. Результаты исследований П. П. Феофилова [9] свидетельствуют, что молекулы, которые относятся к различным спектральным классам, не различаются существенно по виду поляризационных спектров и величине предельной поляризации, хотя ориентация относительно осей молекулы диполей, описывающих электронный переход, остается при этом невыясненной. Следует еще заметить, что



П. П. Феофилов и И. Г. Фаерман [10] установили, что при резких нарушениях симметрии скелета молекул трифенилметановых красителей также происходит переход от модуляционных спектров к спектрам затухания, т. е. явление имеет достаточно общий характер.

Спектры затухания во всех исследованных случаях имеют ширину в шкале длин волн порядка 80—90 mμ. Поэтому, например, в случае трифенилметановых красителей, обладающих узкими спектрами, переход к спектрам затухания сопровождается расширением полос, а в случае фталимидов, спектры которых весьма широки, переход к спектрам затухания, несмотря на усложнение строения молекулы, приводит к сужению полос. При рассмотрении факторов, определяющих ширину модуляционных спектров в согласии с [1], показано и проиллюстрировано рядом примеров, что конфигурационное распределение может быть узким, если в процессе электронного перехода равновесная конфигурация молекулы изменяется несущественно или изменения этой конфигурации таковы, что приводят к малому изменению запаса колебательной энергии молекулы. Сопоставление этого результата с фактом, что переход к спектрам затухания происходит при усилении воздействия замещающих групп на электронную оболочку молекулы, приводит к выводу, что при этом нарушается связь электронных состояний с высокочастотными колебаниями ароматических ядер (например «дыхательными») и возникает сильная связь этих состояний с деформационными колебаниями и взаимными колебаниями тех частей молекулы, взаимодействие которых приводит к смещению ее π-электронного облака. Эти колебания характеризуются малыми частотами, и, таким образом, усиление внутримолекулярных взаимодействий может приводить к сужению конфигурационного распределения, которое перестает определять ширину спектров.

Вместе с тем усиление связи электронных состояний с теми координатами молекулы, вдоль которых происходит влияние замещающих групп на π-электронную систему молекулы (но не всеми координатами, как это предполагалось в [1]), приводит к расширению электронных уровней, определяющему ширину спектров затухания. Отметим при этом, что А. Н. Теренин [11] указывает на зависимость положения электронных уровней от равновесных расстояний или взаимного расположения частей молекулы по рассматриваемым координатам. Не исключено, что в процессе электронного перехода в случае спектров затухания происходит существенное смещение электронного облака молекулы.

Далее, в отличие от общепринятой точки зрения предположено, что в рассматриваемом случае положение всей системы электронных уровней зависит от того, на каком из уровней молекула находится. Такое предположение естественно, если учесть сильную связь электронных состояний с некоторыми конфигурационными координатами молекулы, изменение которых при возбуждении молекулы вызывает ее перестройку.

В результате для описания молекул, обладающих спектрами затухания, предложена схема (см. рисунок), состоящая из четырех уровней. После перехода с поглощением кванта $I \rightarrow I^*$ молекула в результате перестройки электронной системы переходит в устойчивое возбужденное состояние II^*. Переход с испусканием кванта происходит в неустойчивое нормальное состояние II, из которого молекула в процессе обратной перестройки переходит в устойчивое I. Состояния I^* и II неустойчивы и кратковременны, причем расширение соответствующих уровней определяет ширину спектров затухания.

Такая схема обосновывается результатами исследований Н. А. Борисевича и автора данной статьи [12], в которых было показано, что в случае спектров затухания максимум полосы поглощения отвечает переходу без изменения запаса колебательной энергии молекулы (переход $I \rightarrow I^*$). Поскольку спектр флуоресценции подчиняется тем же закономерностям, что и спектр поглощения, естественно также сопоставить

максимуму этой полосы электронный переход ($II^* \rightarrow II$). С этим согласуется смещение границы антистоксова падения выхода флуоресценции в случае спектров затухания в область частот, меньших частоты максимума полосы флуоресценции [8]. Показано, что предлагаемая схема согласуется с остальными экспериментальными фактами, и, в частности, предложены возможные объяснения отсутствия фосфоресценции молекул, обладающих спектрами затухания. Рассмотрено несколько вариантов механизма осуществления смещения уровней и перестройки молекулы, а также трудности применения предложенной схемы.

В заключение указано, что в классической аналогии молекулы, характеризуемые спектрами затухания, должны быть сопоставлены с нелинейными осцилляторами с «мягкой связью», гистерезисные явления в которых аналогичны квантовой схеме четырех уровней. Отмечено также, что если не ограничивать рассмотрение молекулярных спектров относительно простыми молекулами флуоресцирующих соединений, то спектры затухания могут оказаться более распространенными, чем модуляционные.

Цитированная литература

1. Непорент Б. С., ЖЭТФ, 21, 172 (1951).
2. Левшин В. Л., ЖФХ, 9, 1 (1937).
3. Непорент Б. С., Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 533 (1951).
4. Степанов Б. И., см. настоящий номер журнала, стр. 458.
5. Непорент Б. С., Зелинский В. В., Клочков В. П., ДАН СССР, 92, 927 (1953).
6. Клочков В. П., ЖФХ, 29, 1432 (1955).
7. Непорент Б. С., Инюшин А. И., ДАН СССР, 98, 197 (1954).
8. Непорент Б. С., Борисевич Н. А., ДАН СССР, 94, 447 (1954); см. настоящий номер журнала, стр. 476; Оптика и спектроскопия, 2 (1956).
9. Феофилов П. П., Диссертация, ГОИ, 1943.
10. Феофилов П. П., Фаерман И. Г., ДАН СССР, 87, 931 (1952).
11. Теренин А. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 9, 305 (1945).
12. Борисевич Н. А., ДАН СССР, 99, 695 (1954); Борисевич Н. А., Непорент Б. С., см. настоящий номер журнала, стр. 477; Оптика и спектроскопия, 4 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Б. И. СТЕПАНОВ

КОНТУР ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

Как известно, спектры простых систем (атомов, двухатомных молекул, простых многоатомных молекул) строго индивидуальны. Спектры сложных молекул также обладают некоторой индивидуальностью. Положения полос поглощения и излучения различны. Однако контур длинноволновой полосы поглощения и полосы люминесценции во многих молекулах одного класса одинаков или почти одинаков. По мнению С. И. Вавилова, высказаному им еще в 1922 г. [1], форма этих полос может быть выражена некоторой более или менее универсальной функцией, пригодной для большого числа сложных молекул.

Аналогичные факты наблюдаются и для более простых излучающих и поглощающих центров, подвергающихся сильному влиянию окружающей среды, например для активаторов в кристаллофосфо́рах, для ионов уранила и в ряде других случаев. Попытка определения аналитического выражения контура, пригодного для данных объектов, сделана в работах Пекара, Кривовяза, Давыдова и Аграновича [2, 3]. Эти авторы предполагают, однако, что полученные ими формулы применимы и к сложным молекулам; последнее вряд ли справедливо. Сравнивая спектры растворов со спектрами паров, Непорент [4] показал, что контур полос поглощения и испускания сложных молекул определяется внутренними свойствами молекул и мало зависит от свойств окружающей среды, которая оказывает лишь второстепенное влияние.

В работах Вильямса и Хебба [5, 6], Клика [7] и Непорента [4] намечен иной подход к решению рассматриваемой проблемы. В качестве модели поглощающего центра выбрана модель одномерного осциллятора. Работы первых трех авторов посвящены кристаллофосфо́рам, поэтому мы не останавливаемся на них подробнее. В выводе Непорента допущены грубые приближения и полученное им выражение не соответствует эксперименту (дает слишком большую зависимость от температуры, два максимума вместо одного и т. д.).

В настоящей работе также используется одномерная модель классического гармонического осциллятора.

Колебательные уровни энергии такой системы образуют сплошной спектр [8]. Предполагается, что распределение молекул по колебательным уровням энергии и двумерному фазовому пространству имеет следующий вид:

$$\rho\,(E_{\text{кол}})\,dE_{\text{кол}} = e^{-E_{\text{кол}}/kT}dE_{\text{кол}}; \quad \rho\,(q,\,p)\,dq\,dp = e^{-E_{\text{кол}}/\,kT}\,dq\,dp, \tag{1}$$

где

$$E_{\text{кол}} = \frac{1}{2}\varkappa q^2 + \frac{1}{2\mu}\,p^2. \tag{2}$$

Здесь $\varkappa$ и μ — два параметра, характеризующих исследуемую систему. Применимость одномерной модели должна быть обоснована опытом. Выбор такой модели основывается на аналогии с серым веществом. В работе автора [9], посвященной спектроскопическим свойствам серого вещества, показано, что в этом предельно сложном объекте функция распределения $\rho\,(E_{\text{кол}})$ передается выражением (1). Так как взаимодействие колебательных степеней свободы сложной молекулы очень велико [8], то применение (1), повидимому, допустимо. Этот вывод подтверждается наблюдаемым на опыте упро-

щением спектров при увеличении числа степеней свободы по мере перехода от двух-атомных молекул к сложным молекулам, а также появлением универсальных законо-мерностей во всех сложных молекулах, независимо от числа их степеней свободы.

При расчетах предполагается, далее, что с точки зрения электронной энергии рас-сматриваемая модель полностью сохраняет квантовые свойства. Изменение электрон-ной энергии происходит скачками. Верхнее электронное состояние характеризуется смещением положения равновесия ($q'_{\text{равн}} = q_{\text{равн}} + A$) и неизменным значением па-раметров потенциальной энергии. Это предположение основано на опыте и применимо к молекулам, для которых наблюдается зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции в шкале частот [10].

Вторая основная гипотеза, принятая при расчете, заключается в сле-дующем. Согласно принципу Франка — Кондона при электронно-колеба-тельном переходе не происходит изменения координат и импульсов ядер. Применение этого правила дает хорошее совпадение с опытом в случае двуатомных молекул. Однако в случае сложных молекул оно не применимо. В работе Степанова и Казаченко [11] был произведен специальный расчет применительно к одномерной модели. В результате оказалось, что ширина полос, полученная расчетом, значительно меньше экспериментальной и, кроме того, очень сильно зависит от температуры. Ввиду этого мы предполагаем, что при электронно-колебательных переходах, происходя-щих в одномерной модели сложной молекулы, следует учитывать возмож-ность изменения координат q и импульсов p.

Такое предположение вполне закономерно. В сложных молекулах запас колебательной энергии очень велик и соизмерим с энергией электрон-ного возбуждения. Ввиду этого в течение времени, необходимого для про-цесса перестройки электронной оболочки в акте возбуждения, может про-исходить значительное изменение в расположении ядер. Важное сообра-жение высказано также Непорентом [4]. Он отмечает, что каждой точке одномерной модели соответствует множество возможных конфигураций ядер реальной молекулы. Это обстоятельство неизбежно проявляется в изменении координаты одномерной модели, происходящем при оптиче-ском переходе.

Вероятность перехода из точки (q, p) нижнего электронного состояния в фазовый объем $dq'dp'$ верхнего электронного состояния проще всего апроксимировать формулой

$$db = b_0 e^{-\alpha(q'-q)^2} e^{-\xi(p'-p)^2} dq'dp', \qquad (3)$$

где α и ξ — постоянные, характеризующие данную молекулу.

Случай $\alpha = \infty$, $\xi = \infty$ соответствует отсутствию изменения координат и импульсов.

В настоящей работе произведен расчет контура полос поглощения (и излучения), исходя из предположений (1) и (3). Мы предположили сперва, что $p' = p$, т. е. что электронно-колебательный переход не сопровождается изменением импульса. Это позволило резко сократить все необходимые вычисления. В процессе перехода из точки (q, p) в точку (q', p) происходит поглощение частоты:

$$\nu = \frac{1}{h}(E_{\text{эл}} + E^*_{\text{кол}} - E_{\text{кол}}) = \nu_{\text{эл}} \pm \frac{\varkappa}{2h}[(q'-A)^2 - q^2]. \qquad (4)$$

Одна и та же частота возникает при переходах с различных точек q, p на соответствующие точки q', p. Проинтегрировав (3) по всему фазовому пространству с учетом (1) и (4), получим окончательное выражение для вероятности поглощения частоты ν:

$$a(\nu)\,\delta\nu = a_0 \int \exp\left\{-\frac{\Delta\nu}{kT}y^2 - \beta\left[1 - y - \sqrt{y^2 - \frac{\nu_{\text{эл}} - \nu}{\Delta\nu}}\right]^2\right\} +$$

$$+ \exp\left\{-\frac{\Delta\nu}{kT}y^2 - \beta\left[1 - y + \sqrt{y^2 - \frac{\nu_{\text{эл}} - \nu}{\Delta\nu}}\right]^2\right\} \cdot \left(\sqrt{y^2 - \frac{\nu_{\text{эл}} - \nu}{\Delta\nu} + \frac{\delta\nu}{\Delta\nu}} - \right.$$

$$\left. - \sqrt{y^2 - \frac{\nu_{\text{эл}} - \nu}{\Delta\nu}}\right) dy. \qquad (5)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$y = \frac{q}{A}, \quad \Delta\nu = \frac{\varkappa A^2}{2h}, \quad \beta = \alpha A^2. \tag{6}$$

При $\nu > \nu_{эл}$ нужно интегрировать по y от $-\infty$ до $+\infty$, при $\nu < \nu_{эл}$ — по y от $-\infty$ до $-\sqrt{\frac{\nu_{эл} - \nu}{\Delta\nu}}$ и от $+\sqrt{\frac{\nu_{эл} - \nu}{\Delta\nu}}$ до $+\infty$.

Контур полосы определяется всего двумя постоянными: β и $\Delta\nu$. Постоянная $\nu_{эл}$ не связана с контуром и определяет место полосы в шкале частот.

Исследование выражения (5) в общей форме чрезвычайно затруднительно и потому произведено численное интегрирование. Основные данные получены для комнатной температуры ($kT = 200$ см$^{-1}$). Предварительные расчеты показали, что значение постоянной $\Delta\nu$ близко к $\nu_м - \nu_{эл}$, поэтому выбрано значение $\Delta\nu = 1000$ см$^{-1}$,

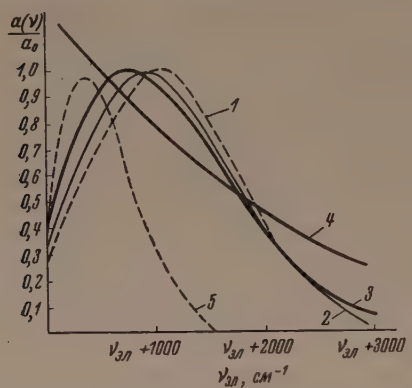


Рис. 1. Зависимость контура полосы поглощения от параметра β: *1* — $\beta = 100$, *2* — $\beta = 20$, *3* — $\beta = 10$, *4* — $\beta = 2$, *5* — вычислено по формуле Непорента при $\beta = 10$

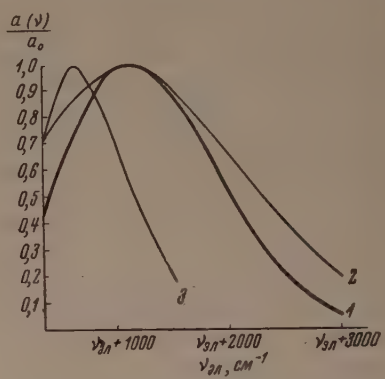


Рис. 2. Зависимость контура полосы поглощения от температуры и параметра $\Delta\nu$ при $\beta = 10$: *1* — $\Delta\nu = 1000$ см$^{-1}$, $kT = 200$ см$^{-1}$, *2* — $\Delta\nu = 1000$ см$^{-1}$, $kT = 500$ см$^{-1}$, *3* — $\Delta\nu = 400$ см$^{-1}$, $kT = 200$ см$^{-1}$

часто встречающееся в различных молекулах. Значения β варьировались ($\beta = 100$, 20, 10, 2). Результаты расчета приведены на рис. 1. Наилучшее соответствие с экспериментом было достигнуто при $\beta = 10$. Значение $\beta = 2$ вообще не имеет смысла. Значения $\beta = 100$ и $\beta = 20$ не дают нужной асимметрии и правильного соответствия между $\nu_м - \nu_{эл}$ и полушириной кривой. Значение $\beta = 10$ показывает, что при электронно-колебательном переходе возможно значительное изменение расположения ядер. Вероятность перехода падает в e раз (по сравнению с вероятностью вертикального перехода $q' = q$) при $q' - q = \frac{A}{\sqrt{10}}$. Изменение координаты q достигает одной трети смещения положения равновесия при возбуждении электронной оболочки.

Для выяснения зависимости контура полосы поглощения от температуры и от параметра $\Delta\nu$ произведен расчет $a(\nu)$ при $\Delta\nu = 1000$ см$^{-1}$, $\beta = 10$, $kT = 500$ см$^{-1}$ ($T \sim 750°$ K) и при $\Delta\nu = 400$ см$^{-1}$, $\beta = 10$, $kT = 200$ см$^{-1}$. Вид контуров в относительных единицах приведен на рис. 2. При повышении температуры в 2,5 раза происходит незначительное смещение максимума (в сторону $\nu_{эл}$) и некоторое расширение полосы. В области $\nu_{погл} < \nu_{эл}$ влияние температуры значительно больше. Из рис. 2 следует также, что полуширина кривой связана с расстоянием $\nu_м - \nu_{эл}$: уменьшение $\nu_м - \nu_{эл}$ сопровождается уменьшением полуширины, хотя и более медленным. Все эти результаты полностью соответствуют опыту.

Результаты расчета контура полос поглощения применимы для контура полосы флуоресценции. Если предположить, что $\varkappa = \varkappa'$, то имеется полная зеркальная симметрия спектров.

В работе произведено также исследование зависимости вероятностей оптических переходов от частоты перехода и от запаса колебательной энергии исходного состояния. Контур полосы поглощения $a(\nu)$ связан с исследуемой вероятностью $a(E_{кол}, \nu)$ соотношением:

$$a(\nu) = \int \rho(E_{кол})\, a(E_{кол}, \nu)\, dE_{кол}. \tag{7}$$

Чтобы получить выражение для $a(E_{кол}, \nu)$, необходимо учесть все возможные переходы с частотами ν со всех точек фазового пространства нижнего электронного состояния, соответствующих энергии $E_{кол}$. Решение задачи сводится к вычислению

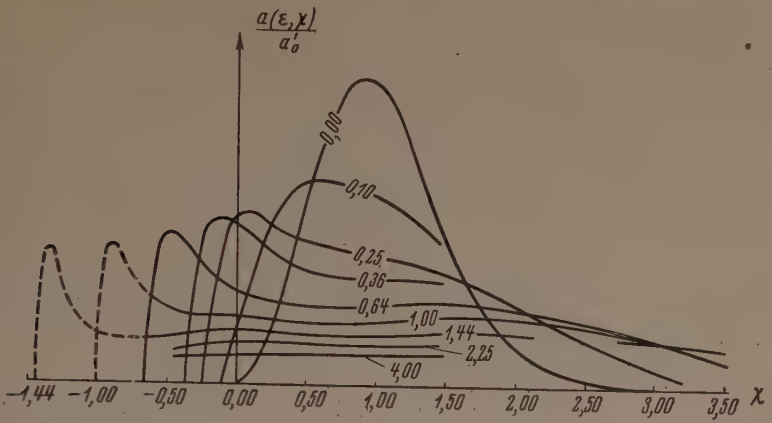


Рис. 3. Зависимость вероятностей переходов от χ при заданных (на кривых) значениях ε

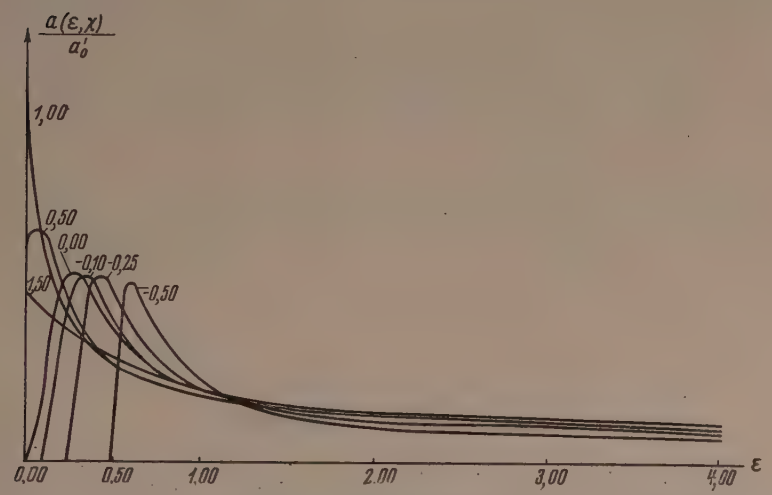


Рис. 4. Зависимость вероятностей переходов от ε при заданных (на кривых) значениях χ

войного интеграла при $p' \neq p$ и интеграла:

$$(\varepsilon, \chi)\,\delta\chi = a_{0'} \int_{\varphi} d\varphi \Big[\exp -\{\beta\,[\sqrt{\varepsilon}\cos\varphi - 1 + \sqrt{\varepsilon\cos^2\varphi + \chi}\,]^2\} + \exp\{-\beta\,[\sqrt{\varepsilon\cos\varphi} - 1 - \sqrt{\varepsilon\cos^2\varphi + \chi}\,]^2\}\ (\sqrt{\varepsilon\cos^2\varphi + \chi + \delta\chi} - \sqrt{\varepsilon\cos^2\varphi + \chi}\,) \Big] \qquad (8$$

ри $p' = p$. Здесь введены обозначения

$$\varepsilon = \frac{E_{кол}}{\Delta\nu}, \quad \chi = \frac{\nu - \nu_{эл}}{\Delta\nu}. \qquad (9)$$

При $\nu - \nu_{эл} > 0$ интегрирование по φ производится от 0 до π, при $\nu - \nu_{эл} < 0$ — $\varphi = 0$ до $\varphi_{пр} = \arccos\sqrt{\frac{-\chi}{\varepsilon}}$ и от $(\pi - \varphi_{пр})$ до π.

Исследование (8) произведено путем численного интегрирования при $\beta = 10$, $\Delta\nu = 1000$ см$^{-1}$. Результаты расчета приведены на рис. 3 и 4. Из анализа кривых следует, что вероятности перехода $a(E_{кол}, \nu)$ сильно зависят как от энергии исходного колебательного уровня, так и от частоты поглощаемого света. Слабая зависимость от $E_{кол}$ существует только при больших $E_{кол}$ ($E_{кол} > 1{,}5\Delta\nu$). При этих значениях $E_{кол}$ вероятности перехода не зависят также от ν.

На рис. 3 приведены зависимости a от ν при заданных ε (эти зависимости называют иногда конфигурационным распределением). Они передают контур полос поглощения, который бы наблюдался, если бы все молекулы обладали одним и тем же исходным значением колебательной энергии. Вид конфигурационного распределения сильно зависит от $E_{кол}$. Кривая $\varepsilon = 0$ соответствует контуру полосы поглощения при $T = 0$. Увеличение температуры повышает вес других конфигурационных распределений в образовании полосы поглощения и приводит к смещению максимума и расширению полосы.

Вероятности перехода с испусканием с различных колебательных уровней возбужденного электронного состояния получаются теми же методами. При $\varkappa = \varkappa'$ они симметричны кривым рис. 3. Анализ таких кривых позволяет объяснить зависимость контура полос испускания паров от частоты возбуждающего света и, в частности, так называемую антистоксову отсечку полосы.

Численные расчеты, выполненные в настоящей работе, проведены только в частном случае неизменности импульса ($p' = p$, $\xi = \infty$). Нетрудно показать, что учет возможных изменений импульса приводит лишь к некоторому дополнительному расширению полосы.

Формула (5) представляет собой аналитическое выражение контура полосы поглощения. Она хорошо передает экспериментальные кривые при помощи двух молекулярных постоянных. К сожалению, она очень громоздка и не пригодна для представления кривых, получаемых экспериментально. Дальнейшая работа должна заключаться в поисках удобного полуэмпирического выражения, которое позволяло бы определять β и $\Delta\nu$ для молекул разных классов.

В выполнении настоящей работы принимали участие студенты-дипломанты Л. П. Казаченко и А. М. Самсон, которые выполнили основные расчеты. Подробное изложение всех деталей расчета приведено в работах [11, 12].

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Вавилов С. И., Соч., т. 1, стр. 108.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1954.
2. Пекар С. И., УФН, 50, 197 (1953); Кривовяз М. А., Пекар С. И., Труды Ин-та физики АН УССР, вып. 4 (1953).
3. Давыдов А. С., ЖЭТФ, 24, 197 (1953); Агранович В. М., Давыдов А. С., Физический сборник, № 7, КГУ, 1955.
4. Непорент Б. С., ЖЭТФ, 21, 172 (1951); Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 533 (1951); Труды ГОИ, Сессия, посвященная памяти акад. С. И. Вавилова, Оборонгиз, 1953.
5. Williams F. E., J. Chem. Phys., 19, 457 (1951); Phys. Rev., 82, 181 (1951); 83, 877 (1951).
6. Williams F. E., Hebb M. H., Phys. Rev., 84, 1181 (1951).
7. Klick C. C., Phys. Rev., 85, 154 (1952); J. Chem. Phys., 57, 776 (1953).
8. Непорент Б. С., Степанов Б. И., УФН, 43, 380 (1951).
9. Степанов Б. И., ЖЭТФ, 28, 5, 599 (1955).
10. Левшин В. Л., ЖФХ, 6, 991 (1935).
11. Степанов Б. И., Казаченко Л. П., Изв. АН БССР, 3, 53 (1955).
12. Степанов Б. И., Самсон А. М., Изв. АН БССР, Серия физич., 1 (1956).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. И. СТЕПАНОВА

В. Л. Левшин. — Почему Вы не учитываете изменения импульса?

Б. И. Степанов.—Только для простоты расчета. Приближенные расчеты, выполненные с учетом изменения импульса, показывают, что влияние изменения импульса менее существенно.

А. Т. Вартанян.— Объясняет ли данная теория появление слабых побочных максимумов полосы поглощения?

Б. И. Степанов.—Нет. Эти максимумы не связаны с основным контуром полосы.

А. Н. Теренин.—Мне кажется, следует провести систематический анализ модели с двумя степенями свободы.

Б. С. Непорент.—Доложенные расчеты представляют несомненно шаг вперед, обобщая предложенную нами ранее схему для всех значений координат и энергии молекул. Вызывает, однако, сомнение предположение об изменении координат ядер в процессе электронного перехода. Это предположение излишне, поскольку в нашей работе показано, что неизменность реальных координат требует в принятой схеме изменения обобщенной. По отношению к реальным молекулам как наши, так и рассматриваемые докладчиком более общие результаты представляют, повидимому, еще далекое приближение.

Б. И. Степанов.-- Доложенная работа представляет собой развитие и обобщение целой серии работ разных авторов. В работе Непорента правильно сформулирован основной метод решения задачи, однако предложенная схема слишком груба и приводит к результатам, не соответствующим эксперименту. Разумеется, наша схема также несовершенна и представляет собой известное приближение. В настоящее время мы пытаемся произвести дальнейшее уточнение теории. Сомнение, высказанное Б. С. Непорентом, не основательно, так как возможность изменения координат ядер в процессе электронного перехода вытекает из общих положений квантовой теории.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. Н. СЕВЧЕНКО и Л. В. ВОЛОДЬКО

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РАСТВОРОВ УРАНИЛОВЫХ СОЛЕЙ

Уже со времен Стокса [1] и Беккереля [2] известно, что все ураниловые соединения, у которых уран шестивалентен, обладают весьма характерной и интенсивной фотолюминесценцией желто-зеленого цвета. Несмотря на то, что свечение ураниловых соединений изучается более 100 лет, многие важные вопросы остаются невыясненными и до сих пор. Судя по обширной литературе [3—9], появившейся за последние десятилетия, интерес к спектроскопическому изучению свойств ураниловых соединений сильно возрос, что объясняется целым рядом обстоятельств.

Во-первых, изучение свечения ураниловых соединений имеет большое значение для развития точного и весьма чувствительного люминесцентно-спектрального метода анализа важной группы химических соединений. Электронные спектры ураниловых соединений выгодно отличаются от спектров органических красителей тем, что ничтожные изменения химического состава кристаллов или растворов проявляются в изменении структуры спектров.

Во-вторых, изучение электронно-колебательных спектров ураниловых соединений содействует пониманию свойств электронных уровней энергии в растворах и аморфных телах. В отличие от спектров большинства других объектов в конденсированной фазе, спектры ураниловых соединений обладают хорошо выраженной дискретной структурой.

В-третьих, ураниловые соединения в кристаллах, растворах, минералах и стеклах обладают, по сравнению со сложными органическими красителями, большой длительностью возбужденного состояния и очень высоким квантовым выходом люминесценции [10].

В-четвертых, фотолюминесценция ураниловых соединений обладает анизотропией. Исследование анизотропии люминесценции ураниловых соединений позволяет выяснить природу элементарных процессов поглощения и испускания световой энергии [11].

При понижении температуры от комнатной к температурам жидких воздуха, водорода или гелия в каждой полосе люминесценции и поглощения ураниловых соединений появляется большое число узких линий, подобных линиям атомных спектров. Например, спектры люминесценции ураниловых кристаллов при температуре жидкого воздуха и ниже ее представляют собой серию типа $v' = 0$, $v'' = 0, 1, 2, 3, 4, \ldots$, где v'' — квантовые числа, характеризующие изменение колебательной энергии в основном состоянии с основной симметричной колебательной частотой, равной приблизительно 860 $см^{-1}$. Полосы люминесценции начинаются в голубой части спектра и простираются в красную область.

К коротковолновой части спектра люминесценции вплотную примыкает серия спектра поглощения $v'' = 0$, $v' = 0, 1, 2, \ldots$ с расстояниями между соответствующими линиями в полосах поглощения, равными приблизительно 720 $см^{-1}$.

Несмотря на то, что спектры люминесценции разных ураниловых кристаллов лежат в одной и той же области спектра, их различие очень велико, особенно при температуре жидкого воздуха. Различие спектров люминесценции достаточно сильно также и для кристаллов ураниловых солей одного и того же химического состава, но с разным содержанием молекул кристаллизационной воды [12]. Например, при добавлении к безводному препарату сернокислого уранила трех молекул кристаллизационной воды или второго аниона металла коренным образом изменяется дискретная структура спектров люминесценции (рис. 1). Многие зарубежные авторы пытались объяснить многообразие линий спектров поглощения и излучения ураниловых соединений, исхо-

дя из гипотезы, что тонкая структура спектров обусловлена только электронно-колебательными уровнями иона UO_2^{++} [4, 13, 14]. В работах Севченко и Степанова доказана ошибочность указанной гипотезы [9, 15]: тонкая структура электронных спектров, наблюдаемая при низких температурах у кристаллов ураниловых солей, связана в основном с переходами между уровнями кристаллической решетки, и только небольшая часть линий может быть обусловлена переходом между электронно-колебательными уровнями иона уранила.

Важные сведения о взаимодействии иона уранила с окружающей средой в процессах испускания и поглощения можно получить, изучая зависимость фотолюминесценции ураниловых растворов от химической природы растворителя и температуры. Известно, что характер спектров люминесценции растворов ураниловых солей коренным образом отличается от характера спектров кристаллов ураниловых солей. Спектры поглощения и люминесценции водных и кислотных растворов ураниловых соединений имеют диффузный характер не только при комнатной температуре, но и при температуре жидкого воздуха.

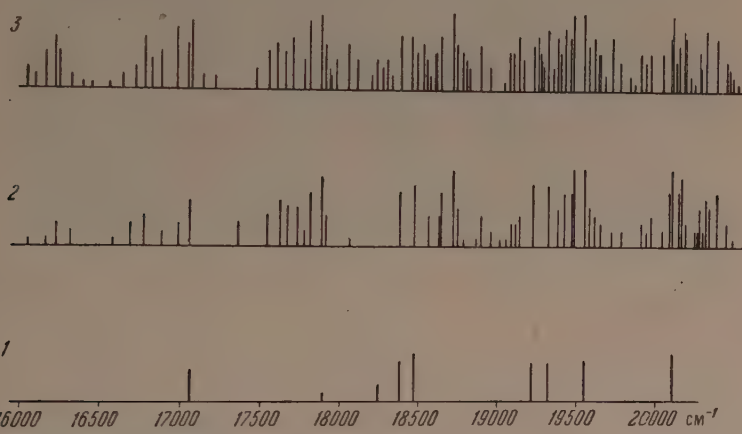


Рис. 1. Расположение линий в спектрах люминесценции уранилсульфатов с разным содержанием кристаллизационной воды: *1* — UO_2SO_4, *2* — $UO_2SO_4.3H_2O$, *3* — $K_2UO_2(SO_4)_2.2H_2O$

В работах Прингсгейма [16] и Левшина [17] утверждается, что растворы уранилсульфатов и нитратов чрезвычайно чувствительны к тушащему действию ионов галоидов и органических соединений, например этилового спирта и глицерина. «Отсутствие» люминесценции в органических растворителях пытались ранее объяснить, привлекая различные гипотезы химического и физико-химического характера. В частности, Прингсгейм предполагал, что шестивалентный ион уранила в органической среде превращается в четырехвалентный ион уранила, который не обладает люминесценцией; Левшин в своей монографии [17] писал, что молекулы глицерина в растворах действуют как тушащая примесь и поэтому ураниловые соли в глицериновых растворах не дают свечения даже при низких температурах. Точки зрения Прингсгейма и Левшина ошибочны, так как нам удалось показать, что фотолюминесценцией обладают все ураниловые соли в органических растворителях, а также комплексные органические соли, но только при низких температурах.

Хорошо известны разные виды тушения фотолюминесценции ураниловых соединений. Вероятность процесса тушения определяется продолжительностью свечения и зависит от температуры и химико-физических свойств растворителя: вязкости, химического состава и концентрации тушащих молекул. Люминесценция иона уранила обладает по сравнению с фотолюминесценцией органических красителей большей длительностью свечения (порядка 10^{-4}—10^{-5} сек), поэтому вероятность тушения, вообще говоря, должна быть достаточно большой. Желательно подобрать условия, при которых можно было бы избежать или по возможности уменьшить тушение. Благоприятным фактором в этом направлении является снижение температуры. При охлаждении раствора до температуры жидкого воздуха его вязкость резко возрастает. Вследствие этого тепловое движение ионов раствора фактически прекращается и трансформация поглощенной энергии возбуждения в тепло почти полностью исключается. Как

показал опыт, действительно, все органические растворы ураниловых солей при низких температурах обладают свечением. Все растворы уранилнитрата, -хлорида, -сульфата, -ацетата в спиртах, глицерине, формалине, ацетоне, бутилацетате, этилацетате и других растворителях люминесцируют в замороженном состоянии. Квантовый выход люминесценции растворов меньше выхода люминесценции соответствующих солей в кристаллическом состоянии. Незначительное увеличение температуры, начиная от —185°, вызывает резкое сокращение квантового выхода люминесценции и длитель-

Рис. 2. Микрофотограммы спектров люминесценции растворов уранилнитрата: *1* — в формалине и *2* — в изобутиловом спирте

ности возбужденного состояния. Можно было предположить, что с понижением температуры до —185° происходит выпадение из раствора микрокристаллов, которые и являются носителями люминесценции в замороженных растворах. В этом случае в каждой полосе спектра люминесценции должна сохраняться дискретная структура или некоторые ее остатки. С этой целью нами были получены спектры люминесценции уранилнитрата, растворенного в ацетоне, глицерине, изобутиловом спирте и формалине. Спектр люминесценции спиртового раствора уранилнитрата (рис. 2, кривая *2*) смещен в сторону коротких длин волн по отношению к спектру раствора уранилнитрата в формалине (кривая *1*). Спектр фотолюминесценции уранилнитрата в глицерине обладает аномалией: каждая полоса излучения обнаруживает два максимума почернения, однако дискретной структуры, присущей люминесценции ураниловых солей в кристаллическом состоянии при t=—185°, мы не обнаружили. Полосы люминесценции в ацетоновом растворе уранилнитрата менее размыты по сравнению со спектрами других растворителей.

На рис. 2 приведены микрофотограммы спектров люминесценции растворов уранилнитрата в формалине и изобутиловом спирте. Сравнение этих микрофотограмм показывает наличие существенного перераспределения энергии по спектру в зависимости от химической природы растворителя: спектр раствора уранилнитрата в формалине имеет семь полос люминесценции, максимумы которых соответствуют 483, 504, 527, 553, 581, 614, 646 mμ; максимумы полос спектра люминесценции раствора уранилнитрата в изобутиловом спирте — 480, 508, 533, 559, 585, 605 и 650 mμ.

Никольс и Хауэс [18] показали, что спектры люминесценции спиртовых растворов уранилацетата обладают аномалией: по их данным, вошедшим в современную монографическую литературу, эти спектры люминесценции имеют дискретную структуру при температуре жидкого воздуха. Прингсгейм также указывал [16] на дискретность спектров люминесценции спиртовых растворов уранилацетата при низких температурах.

До последнего времени систематического изучения электронных спектров органических растворов уксуснокислых ураниловых солей не проводилось. В результате наших опытов мы пришли к заключению, что утверждение Никольса и Хауэса и Прингсгейма о том, что спектры люминесценции спиртового раствора уранилацетата при температуре жидкого воздуха обладают дискретной структурой, ошибочно. Наши опыты показали, что спектры люминесценции растворов уранилацетата разных концентраций в обезвоженных органических растворителях имеют обычную полосатую структуру, которая присуща ураниловым соединениям в кристаллическом состоянии при комнатной температуре. На рис. 3 представлены микрофотограммы спектров люминесценции уранилацетата в метиловом, этиловом, изоамиловом и бутиловом спиртах. Концентрация растворов уранила бралась равной 0,1 *N*, как и в опытах Никольса и Хауэса [18]. Из сравнения микрофотограмм следует, что спектры люминесценции спиртовых растворов уранилацетата при температуре жидкого воздуха подобны спектрам излучения кристаллических солей уранила при комнатной температуре, т. е. не обнаруживают дискретной структуры внутри отдельных полос. Среднее расстояние между максимумами смежных полос примерно равно 860 $см^{-1}$ и, несомненно, передает характер колебательной структуры иона уранила в нижнем электронном состоянии. При этом важно указать, что во всех спиртовых растворах коротковолновая полоса излучения (473÷482 mμ) обнаруживает четыре явно выраженных максимума. При визуальном наблюдении в спектрометре с малой линейной дисперсией они кажутся дискретными линиями. Наблюдается также некоторое раздвоение длинноволновых полос люминесценции в спиртах с более высоким молекулярным весом (изоамиловом, бутиловом).

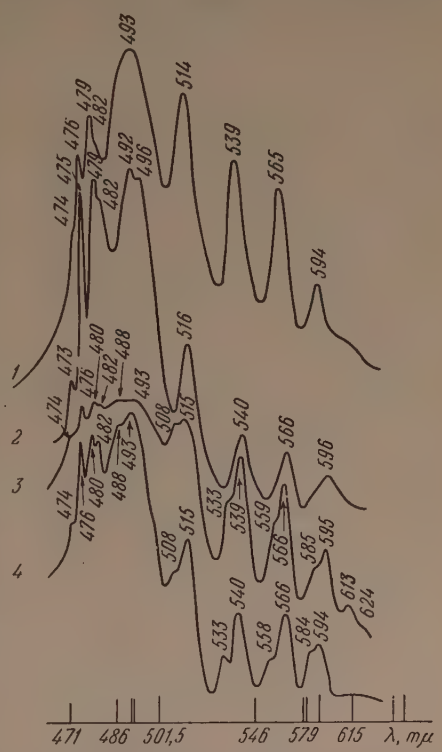


Рис. 3. Микрофотограммы спектров люминесценции растворов уранилацетата при $t = -185°$: *1* — в метиловом спирте, *2* — в этиловом спирте, *3* — в изоамиловом спирте, *4* — в бутиловом спирте

Наиболее аномальный эффект установлен в спектрах фотолюминесценции насыщенных растворов уранилацетата в этилацетате (рис. 4, кривая *3*) и ацетоне (кривая *2*), которые получены при температуре —185°. Кривая *1* соответствует спектру люминесценции кристаллического уранилацетата при комнатной температуре. Анализ микрофотограмм показывает, что спектры люминесценции растворов уранилацетата в этилацетате и в ацетоне сильно отличаются не только друг от друга по распределению энергии, но еще в большей степени отличаются от кривой распределения энергии излучения в спектре люминесценции кристаллического уранилацетата. Третья полоса люминесценции (508 mμ) в растворе уранилацетата в этилацетате практически отсутствует. Наоборот, указанная полоса излучения имеет максимальную интенсивность в спектре люминесценции кристаллического уранилацетата и его раствора в ацетоне. Вследствие исчезновения этой полосы максимум энергии излучения в спектре раствора в этил-

ацетате сместился в длинноволновую область спектра (556 и 583 mμ), что и обусловливает характерный желто-оранжевый цвет свечения (рис. 4, кривая 3). Максимумы двух первых коротковолновых полос (480 и 492 mμ) обнаружили явно выраженный дублетный характер с разным распределением интенсивности в их компонентах.

Кривая распределения энергии по спектру излучения раствора уранилацетата в ацетоне обнаруживает резкое отличие от кривой, полученной для

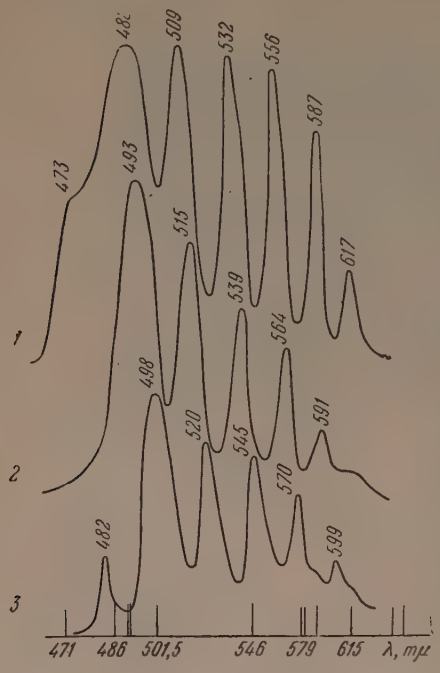


Рис. 4. Микрофотограммы спектров люминесценции уранилацетата: *1* — кристаллического при $t = +20°$; растворов при $t = -185°$: *2* — в ацетоне, *3* — в этилацетате.

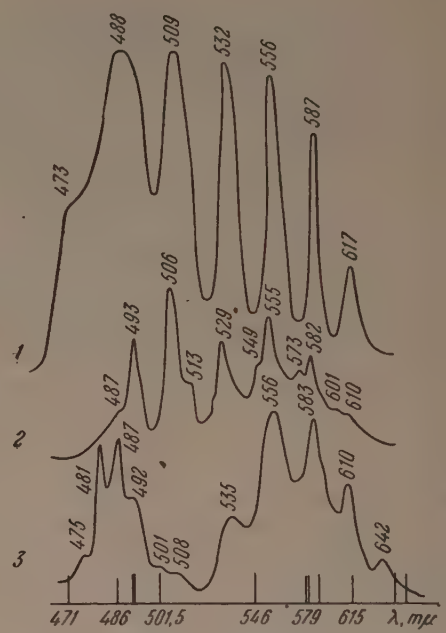


Рис. 5. Микрофотограммы спектров люминесценции уранилацетата: *1* — кристаллического при $t = +20°$; растворов при $t = -185°$: *2* — в воде, *3* — в глицерине

кристаллического уранилацетата (ср. кривые *1* и *2* рис. 4). Наиболее интенсивная коротковолновая полоса (473 mμ) практически полностью отсутствует. Остальные полосы люминесценции имеют дублетный характер. Наблюдается сильное перераспределение энергии внутри полос.

На рис. 5 приведены микрофотограммы спектров люминесценции растворов уранилацетата в глицерине и в воде, снятые при температуре жидкого воздуха. Верхняя кривая соответствует кристаллическому уранилацетату при температуре $+20°$. Как и в рассмотренных выше растворителях, дискретная структура внутри отдельных полос полностью отсутствует. При переходе от спектров кристаллов к водному и глицериновому раствору наблюдается довольно сильное смещение всех полос в длинноволновую область спектра и заметное перераспределение энергии излучения в отдельных полосах.

То обстоятельство, что характер спектра люминесценции органических растворов ураниловых соединений в замороженном состоянии зависит от природы растворителя, показывает, что в процессах поглощения и излучения света участвуют молекулы растворителя. При сравнении спектров друг с другом обнаружено не только смещение полос, но и весьма сильное перераспределение энергии внутри отдельных полос люминесценции. Характер спектров органических растворов при температуре жидкого воз-

духа сильно отличается от спектра кристаллического уранилацетата при +20°. В органических растворах люминесценция ураниловых соединений является весьма своеобразной и резкой функцией температуры. В большинстве спиртовых растворителей при температуре +20° люминесценция практически полностью отсутствует. В глицерине смещение полос наблюдается в интервале температур 0 ÷ 185°. Во всех алкогольных растворителях происходит сильное нарастание яркости свечения от —100° до —185°. Разумеется, молекулы каждого растворителя оказывают неодинаковое тушащее действие на люминесцентные свойства иона уранила. Резкое различие спектров люминесценции в разных органических растворителях свидетельствует о большой зависимости сил, действующих между ионами уранила и молекулами растворителя, от природы последнего. Если бы спектр определялся ионом уранила,то спектры люминесценции в различных растворителях и для различных солей имели бы ничтожное различие. Тот факт, что спектры люминесценции ураниловых растворов обладают разной температурной зависимостью, также показывает, что излучение иона уранила нельзя рассматривать независимо от окружающей среды.

В связи с вопросом о взаимодействии иона уранила с атомами и молекулами окружающей среды следует указать на работы французских авторов [4, 5] по изучению спектров фотолюминесценции органических соединений уранилацетата и -нитрата в кристаллическом состоянии. Согласно работам М. Фреймана, выполненным совместно с Г. Шантрелем,Т. Гильмартом и Р. Фрейманом [5], спектры люминесценции органических солей уранилацетата и -нитрата, где молекулы кристаллизационной воды заменены молекулами ацетона, эфира и спирта, подобны спектрам излучения тех же неорганических солей, содержащих молекулы кристаллизационной воды. Указанный экспериментальный факт позволил им высказать гипотезу, согласно которой дискретные электронные спектры ураниловых соединений обусловлены в основном ионом уранила и лишь ничтожное число линий связано с кристаллической решеткой. В прежних наших работах показано, что дискретная структура спектров ураниловых соединений в сильной степени зависит от химической природы аниона, второго катиона и числа молекул обычной и тяжелой кристаллизационной воды. Следовательно, естественно было ожидать, что структура спектров излучения и поглощения органических ураниловых соединений в кристаллическом состоянии должна сильно зависеть от органической части молекулы, что и подтверждается на опыте. Из наших данных следует, что электронные спектры ураниловых органических солей при низких температурах имеют в несколько раз большее число дискретных линий в спектрах поглощения и излучения по сравнению с кристаллами неорганических ураниловых солей, в которых имеются молекулы кристаллизационной воды. Число линий в отдельных полосах поглощения и излучения органических солей уранила достигает иногда 50—80*.

Следовательно, замена молекул обычной кристаллизационной воды в ураниловых соединениях органическими молекулами вызывает резкие изменения дискретной структуры электронных спектров, что является однозначным подтверждением того обстоятельства, что структура электронных спектров ураниловых соединений в основной своей части обусловлена переходами между уровнями энергии кристаллической решетки, хотя отдельные линии и могут быть связаны с переходами внутри иона уранила или всей молекулы как целого. Этот экспериментальный результат полностью опровергает все попытки анализа дискретной структуры электронных спектров ураниловых соединений, предпринятые рядом авторов, исходивших из гипотезы, что дискретная структура электронных спектров обусловлена переходами между различными электронно-колебательными уровнями иона уранила.

Изложенные экспериментальные данные по спектрам органических ураниловых соединений в растворах и кристаллах доказывают наличие сильного температурного тушения. Процесс температурного тушения фотолюминесценции сильно меняется при изменении органической части молекул и обусловлен химической природой растворителя.

Систематическое и всестороннее изучение органических ураниловых соединений может дать новые важные сведения о строении кристаллов и растворов.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

* Табличные данные по спектрам кристаллов органических солей уранила будут приведены в следующем сообщении.

Цитированная литература

1. Stokes G., Phil. Trans., 2, *142*, 463 (1852); 3, *143*, 385 (1853).
2. Becquerel H., C. R., 25, 296 (1872).
3. Севченко А. Н., ДАН СССР, 42, 349 (1944); J. of Phys., 8, 163 (1944); Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 613 (1951).
4. Freymann M., C. R., 225, 529 (1947).
5. Freymann M., Guilmart T., Freymann R., C. R., 223, 545, 573 (1946); Freymann M., Chantrel H., C. R., 227, 1029, 1096 (1948).
6. Левшин В. Л., Шереметьев Г. Д., ЖЭТФ, 17, 204 (1947).
7. Самойлов Б. Н., ЖЭТФ, 18, 1030 (1948).
8. Dike G. H., Duncan A. B. F., Spectroscopic Properties Uranium Compounds.— N. Y., 1949.
9. Севченко А. Н., Степанов Б. И., ЖЭТФ, 19, 113 (1949); 21, 213 (1951).
10. Гуревич М. М., Чахров Л., Изв. АН СССР, ОМЕН, 509 (1935).
11. Севченко А. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 13, 188 (1949).
12. Севченко А. Н., Вдовенко М. В., Ковалева Т. В., ЖЭТФ, 21, 204 (1951).
13. Dike G. H., Van Heel, Leiden Comm., Suppl., A55 (1925); B55 (1925).
14. Pant D. D., Proc. Ind. Acad. Sci., A22, 95, 110 (1945).
15. Степанов Б. И., Севченко А. Н., Труды ГОИ, Сессия, посвященная памяти акад. С. И. Вавилова. — Оборонгиз, 1953.
16. Прингсгейм П., Флуоресценция и фосфоресценция.— ИЛ, М., 1951.
17. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.— ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
18. Nihols E. L., Howes H. L., Fluorescence of the Uranyl Salts.— Washington, 1919.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Э. В. ШПОЛЬСКИЙ и Л. А. КЛИМОВА

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СПЕКТР ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

1. На II Совещании по люминесценции А. А. Ильиной и Э. В. Шпольским [1] были сообщены результаты изучения спектров флуоресценции и фосфоресценции ароматических полициклических углеводородов ряда пирена в замороженных растворах при температуре жидкого воздуха. В качестве растворителей ими были использованы спирты, бензол и парафиновое масло. При таких условиях спектр флуоресценции указанных соединений состоит из узких полос (ширина 100÷150 $см^{-1}$), образующих закономерные последовательности. Особенно отчетливо выражены эти закономерности у 3,4-бензпирена и 3,4,6,7-дибензпирена и его метильного производного [2]. Позднее [3] был изучен спектр флуоресценции еще одного полициклического углеводорода — коронена, у которого полосы еще у́же и спектр еще в большей степени напоминает атомный с сильно расширенными линиями.

К сожалению, только для одного полициклического углеводорода — именно для 3,4-бензпирена — в литературе нашлись данные о спектре флуоресценции в газообразном состоянии [4]. Этот спектр по числу полос и по их характеру оказался вполне аналогичным изученному нами спектру 3,4-бензпирена в замороженном растворе парафинового масла, а максимумы полос по положению в шкале длин волн в том и другом случае удовлетворительно совпадали.

Совершенно иной характер имеют спектры перечисленных углеводородов в твердом, кристаллическом состоянии. В этом случае также и при температуре жидкого азота (77°K) свечение имеет зеленый цвет, т. е. значительно сдвинуто в длинноволновую сторону, а спектр свечения представляет собой континуум с немногочисленными, слабо выраженными максимумами (см., например, [3]).

2. Существенное изменение претерпевают спектры замороженных растворов, когда растворителями являются нормальные парафиновые углеводороды.

На рис. 1 (см. вклейку, стр. 472) приведен спектр флуоресценции раствора 3,4,6,7-дибензпирена в *н*-гептане при температуре жидкого азота. Спектр снимался на стеклянном спектрографе Фюсса с резерфордовской призмой при линейной дисперсии 25 Å $мм^{-1}$ у 4000 Å. Отчетливо видно, что спектр, наблюдаемый в растворе *н*-гептана, состоит из резких линий, по ширине сравнимых с атомными линиями в газах.

Аналогичный характер имеет спектр флуоресценции 3,4-бензпирена в гептановых и октановых растворах. Расстояние между компонентами тонкой структуры в этом случае 15÷20 $см^{-1}$.

Еще более интересные результаты были получены нами при изучении спектра флуоресценции коронена в замороженных при температуре жидкого азота растворах [5].

Здесь в масляных растворах полосы еще у́же, нежели в случае производных пирена (см. рис. 1, в нашем первом сообщении [5]), а в растворах нормальных парафиновых углеводородов эти полосы расщепляются на узкие «линии», подобные линиям спектров простых молекул в газах. При этом по интенсивности линии можно было разбить на две группы: одни из них яркие и резкие, другие, особенно многочисленные, также резкие, но слабые; они образуют как бы фон.

Боуэн и Броклехерст [6]*, повторившие наши опыты и подтвердившие их результаты, обратили, однако, внимание на то, что наш препарат коронена, как и тот, которым пользовались они сами, несмотря на выполненную ими многократную очистку всеми доступными методами (хроматография и вакуумная дистилляция), все же содержали некоторую примесь родственного коронену вещества — 1,12-бензперилена. Использовав два образца коронена, из которых один содержал 40%, а другой—около 1% 1,12-бензперилена, а также применив возбуждение в разных частях спектра ($\lambda = 3650$ и 3135 Å), Боуэн и Броклехерст смогли разделить спектры обоих веществ. Сопоставление с нашими результатами показывает, что слабый многолинейчатый фон, о котором упоминалось выше, и несколько более ярких линий принадлежат главным образом 1,12-бензперилену.

Мы сделали вновь ряд фотографий спектров флуоресценции коронена в различных растворителях, возбуждая свечение монохроматическим светом ртутной линии $\lambda = 3135$ Å, выделенной при помощи монохроматора Цейсса. В этой области, по данным Боуэна и Броклехерста, поглощение 1,12-бензперилена ничтожно, и потому возбуждается практически один коронен. Действительно, в этом случае упомянутый «фон» слабых линий исчезает, но остающиеся яркие линии коронена ни по положению, ни по распределению интенсивности не отличаются от линий, получавшихся ранее при возбуждении группой линий ртутного спектра у 3650 Å, выделенных при помощи светофильтра.

3. В наших предыдущих сообщениях [1, 3] было указано, что линии спектров флуоресценции коронена образуют дублеты с постоянной в пределах данного спектра разностью частот $\Delta\nu$. Сравнение этих дублетов для различных растворителей обнаружило отчетливую зависимость от растворителя как величины $\Delta\nu$, так и распределения интенсивности между компонентами.

На рис. 2 (см. вклейку, стр. 472) приведены записанные на регистрирующем микрофотометре Цейсса микрофотограммы двух дублетов спектра флуоресценции коронена в ряде растворителей от гексана до нонана. Можно отметить следующие особенности:

а) при переходе от гексана к гептану распределение интенсивностей меняется на обратное; сравнение для октана и нонана провести трудно ввиду недостаточной разрешающей способности наших приборов;

б) на рисунке приведены длины волн коротковолновых компонент дублетов и величины $\Delta\nu$; из этих данных видно, что при последовательном переходе от более легких к более тяжелым растворителям $\Delta\nu$ уменьшается от 84 до 38 $см^{-1}$; в самом тяжелом из испытанных нами растворителей гексадекане ($C_{16}H_{34}$) структура исчезает вообще — линии превращаются в диффузные полосы.

4. До сих пор речь шла о спектре собственно флуоресценции, т. е. свечения короткой длительности ($\tau \sim 10^{-8}$ сек). Однако, за исключением 3,4-бензпирена, все упоминавшиеся в настоящем сообщении углеводороды в жестких средах, в частности в замороженных растворах, дают более или менее яркую фосфоресценцию большой продолжительности (τ — порядка нескольких секунд, в случае коронена $\tau = 9$ сек [7, 8]) со спектром, смещенным в длинноволновую сторону относительно спектра флуоресценции примерно на 6000 $см^{-1}$.

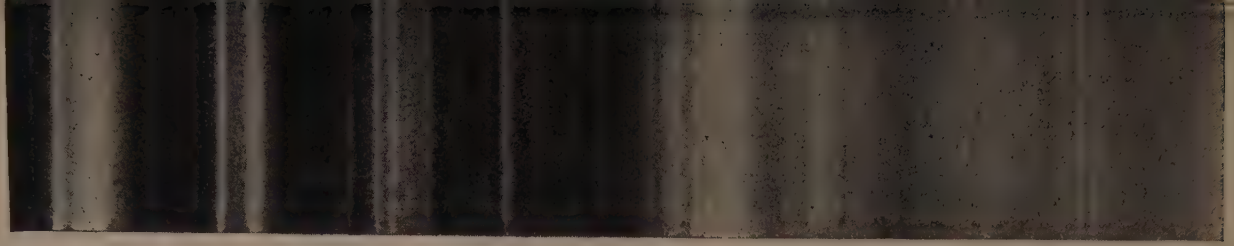
Фотографирование спектра фосфоресценции производилось обычно одновременно со спектром флуоресценции. В последнее время установка была изменена: спектрограф Фюсса был заменен трехпризменным спектрографом ИСП-51 с камерой $f = 370$ мм. Ввиду большой длительности свечения можно было применить самый простой фосфороскоп и освещать образец нефильтрованным светом ртутной лампы, благодаря чему экспозиция сильно сократилась.

В замороженных масляных растворах спектр фосфоресценции состоит из ряда полос примерно такой же ширины, как и полосы в спектре короткого свечения. В нормальных парафиновых углеводородах каждая из полос испытывает дальнейшее расщепление, характер которого (число компонент, интенсивность) зависит от растворителя.

На рис. 3 (см. вклейку, стр. 472) приведены фотографии участка спектра фосфоресценции 3,4,6,7-дибензпирена в *н*-гептане и в *н*-октане. Видно, что в гептане каждая из полос в свою очередь расщепляется на три компоненты, а в октане наблюдаются только две компоненты.

Аналогичная закономерность проявляется и в спектре фосфоресценции коронена. Ряд спектров фосфоресценции растворов этого углеводорода в различных растворителях приведен на рис. 4 (см. вклейку, стр. 472). Видно, что в парафиновом масле спектр состоит из относительно широких полос (ширина 100÷150 $см^{-1}$), образующих закономерные группы двойных и тройных полос; в *н*-гептане каждая из полос испытывает сложное расщепление, в *н*-октане картина расщепления упрощается — число компо-

* Опубликованный в работе Боуэна и Броклехерста спектр флуоресценции коронена в гептане удовлетворительно совпадает с полученным нами по длинам волн, но отличается от него обратным распределением интенсивности между компонентами дублетов. Такое, как у названных авторов, распределение интенсивности характерно для гексановых, но не для гептановых растворов. Причина этого расхождения для нас непонятна; мы многократно фотографировали и промеряли спектр флуоресценции коронена в гептане и всегда получали одно и то же распределение интенсивности, отличное от опубликованного Боуэном и Броклехерстом.



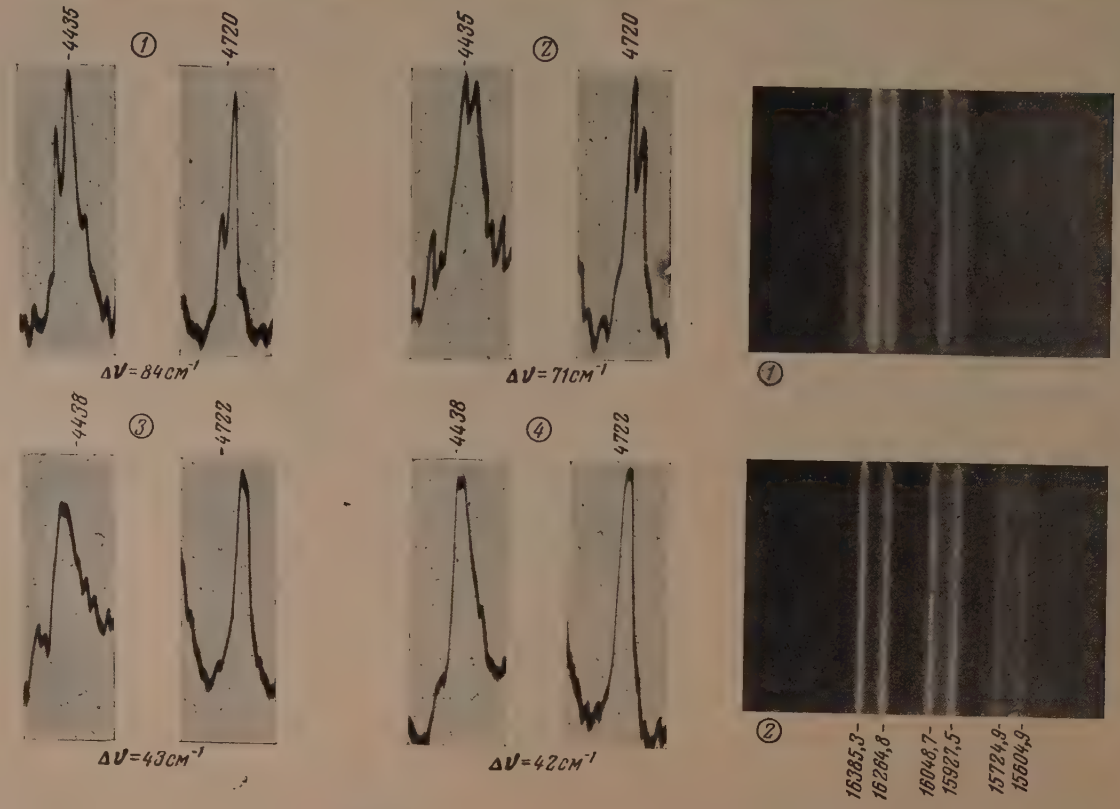


Рис. 2

Рис. 1. Спектр флуоресценции раствора 3,4,6,7-дибензпирена в *н*-гептане при $T = 77°K$

Рис. 2. Влияние растворителя на основные максимумы (дублеты) флуоресценции растворов коронена при возбуждении светом $\lambda = 3650$ Å: *1* — в *н*-гексане, *2* — в *н*-гептане, *3* — в *н*-октане, *4* — в *н*-нонане

Рис. 3. Часть спектра фосфоресценции раствора 3,4,6,7-дибензпирена: *1* — в *н*-гептане, *2* — в *н*-октане

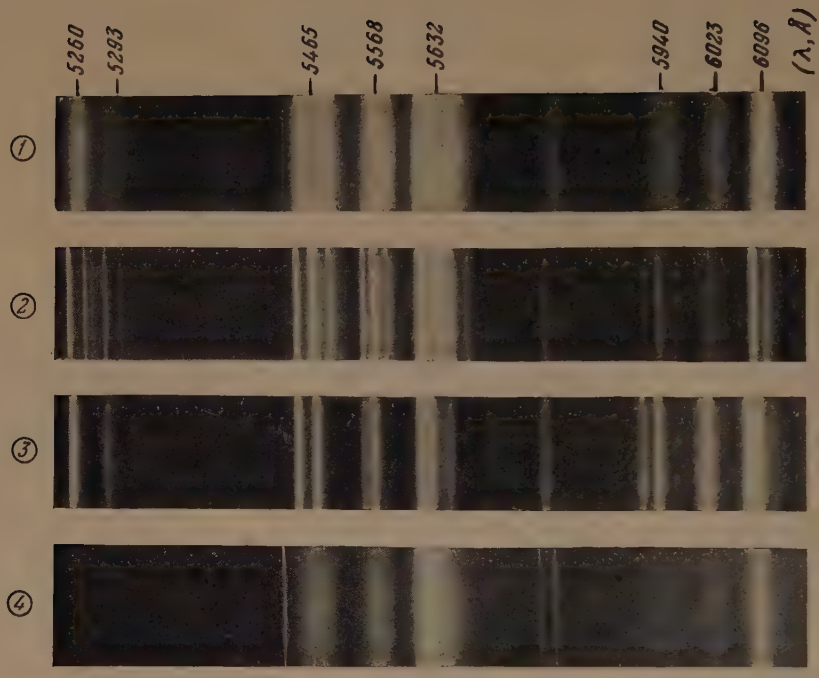


Рис 4

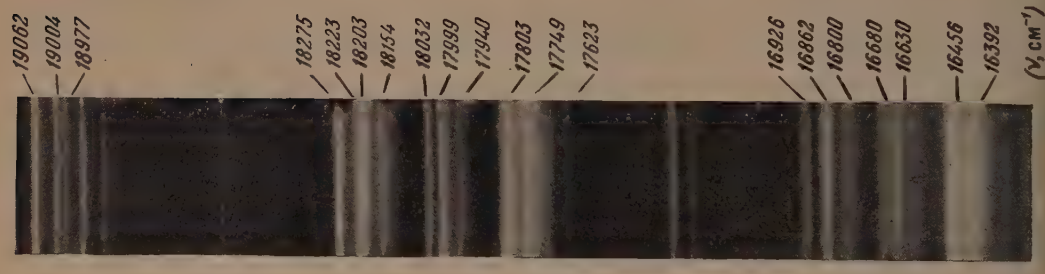


Рис 5

Рис. 4. Спектры фосфоресценции растворов коронена в различных растворителях (спектрограф ИСП-51 с камерой $f = 370$ мм; возбуждение полным спектром ртутной лампы ; увеличение 10×): *1*—в парафиновом масле, *2* —в *н*-гептане, *3* — в *н*-октане, *4* — в пентадекане

Рис. 5. Частоты линий в спектре фосфоресценции раствора коронена в *н*-гептане

ент уменьшается (то же число компонент остается в нонане) и, наконец, в пентадека-е сложная структура исчезает и вновь появляются широкие полосы.

На рис. 5 (см. вклейку, стр. 472) приведены некоторые из измеренных нами частот линий спектра фосфоресценции раствора коронена в гептане. Всего в этом случае прослежено 50 линий.

5. Обращаясь к обсуждению результатов, сформулируем прежде всего те факты, которые можно считать установленными с достоверностью:

а) полициклические ароматические углеводороды в растворах, замороженных при температуре 77° К, способны давать при определенных условиях спектры, состоящие из узких линий, приближающихся к атомным линиям в газах;

б) характер спектра, а именно распределение интенсивности, величина расщеплений, а в некоторых случаях и число компонент, существенно зависят от растворителя.

Не задаваясь целью построить теорию наблюдаемого явления, можно указать качественно те причины, которые играют роль в его основных чертах.

Наиболее важный пункт нашей аргументации состоит в том, что излучающие молекулы ароматического углеводорода при низких температурах внедряются в кристаллическую решетку растворителя. Тот факт, что раствор замерзает кристаллически, следует: а) из внешнего вида замороженного раствора, представлявшего собой в наших опытах снегообразную массу; б) из легкости, с которой кристаллизуются нормальные парафиновые углеводороды, в) из наблюденного нами факта исчезновения тонкой структуры в средах, дающих при замерзании стекло (так, известная смесь ЕРА, специально применяемая для получения замороженного раствора в виде прозрачной стеклообразной массы, а также спирты — метанол и этанол — полностью снимают тонкую структуру; интересен также следующий факт: в отличие от *н*-октана, разветвленный углеводород изооктан не дает тонкой структуры, что, вероятнее всего, связано со способностью изооктана образовывать при низких температурах стекло).

Существенно, что ароматический углеводород, внедренный в решетку растворителя, распределен молекулярно-дисперсно, а не в виде микрокристалликов, что прямо следует из того, что, как мы видели, в кристаллическом состоянии спектр имеет диффузный характер и не обнаруживает никакой тонкой структуры. Вследствие малой концентрации излучающего углеводорода его молекулы можно рассматривать как изолированные включения в основную решетку растворителя (в случае коронена примерно одна молекула приходится на несколько миллионов молекул растворителя).

Очевидно, что целесообразно рассмотреть возможные воздействия среды отдельно на электронные термы и колебательные состояния. Воздействие на электронные термы может быть обусловлено молекулярным штарк-эффектом. При наличии соответствующих вырождений в результате этого эффекта возникают расщепления, зависящие от симметрии поля, в котором находится излучающая молекула [9]. Подобный эффект наблюдается в спектрах трехвалентных ионов редких земель [10]. Весьма вероятно, что наблюдаемые нами расщепления частично могут быть объяснены аналогичным эффектом. Однако исчерпывающее объяснение наблюдаемых фактов, очевидно, невозможно. Так, например, у коронена молекулярным штарк-эффектом нельзя объяснить зависимость величины расщепления от растворителя в случае флуоресценции и, особенно, нельзя объяснить сложность и изменение картины расщепления в случае фосфоресценции, поскольку симметрия поля во всех испытанных растворителях остается без изменения, а меняются только длина *c*-оси и объем ячейки.

Причину тонкой структуры следует искать также в связи между

переходами в излучающей молекуле и колебаниями окружающей решетки растворителя. Наличие подобного рода связи с колебаниями своей собственной решетки установлено работами Обреимова, Прихотько и их сотрудников. В данном случае речь идет о связи с чужой решеткой, следовательно, о совершенно новом эффекте. Нам представляется такой эффект вполне возможным. В самом деле, связь между излучающей молекулой и решеткой растворителя может осуществляться, например, вследствие внедрения излучающей молекулы в решетку замороженного парафина взамен одной из молекул последнего. Кроме того, за последнее время установлено существование ряда в высшей степени своеобразных, так называемых «молекулярных соединений», в которых два типа молекул могут быть прочно соединены между собой, при отсутствии каких-либо специальных притягательных сил между ними, путем процесса пленения или охвата одного типа молекул другим (см. [7], стр. 256 и след.).

В случае замороженных растворов коронена в нормальных парафиновых углеводородах условия для «пленения» вполне благоприятны. Действительно, максимальные размеры молекулы коронена в плоскости σ-связей равны 7,1 Å, размеры же c-оси ячейки парафинов от гексана до нонана меняются в пределах от 8,57 до 12,8 Å [7]. Далее цепочечные молекулы парафинов в этой ячейке разделены боковым расстоянием в 3,6—3,8 Å. Таким образом, с одной стороны, для молекулы коронена достаточно места в ячейке растворителя, а с другой — соотношение между размерами облака π-электронов этой молекулы и боковым расстоянием одной молекулы парафина от другой обеспечивают достаточную связь между внедренной молекулой коронена и молекулами растворителя. К сожалению, в литературе отсутствуют необходимые для полной расшифровки спектра данные о малых частотах спектра парафиновых углеводородов. Поскольку наблюдаемые нами частоты лежат в пределах $10 \div 100$ см$^{-1}$, речь идет о «гроссовских» частотах медленных колебаний целых больших молекул одной относительно другой [11], экспериментальное изучение которых связано с большими затруднениями.

С этой точки зрения можно качественно понять также причину размывания тонкой структуры в парафиновых растворителях с большим числом молекул углерода (C_{15} и C_{16}): в этих случаях размеры ячейки становятся настолько большими, что положение внедренной молекулы в ячейке становится неопределенным в довольно широких пределах.

Если сформулированная выше гипотеза подтвердится, то возможно, что изучение тонкой структуры спектра люминесценции откроет простой путь для нахождения малых собственных частот колебаний решетки.

Московский гос. педагогический институт
им. В. И. Ленина

Цитированная литература

1. Ильина А. А., Шпольский Э. В., Изв. АН СССР, Серия физич., 15, 585 (1951).
2. Шпольский Э. В., Ильина А. А., ЖЭТФ, 21, 142 (1951).
3. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Климова Л. А., ДАН СССР, 87, 935 (1952).
4. Pringsheim P., Ann. Acad. Warsaw, 5, 29 (1938).
5. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Изв. АН СССР, Серия физич., 18, 673 (1954).
6. Bowen E. J., Brocklehurst B., J. Chem. Soc., London, November, 3875 (1954).
7. Robertson J. M., Organic Crystals and Molecules, p. 206.— Cornell University Press. Ithaca, N.-Y., 1953.
8. Бредель В. В., Диссертация, МГПИ им. Ленина, 1953; ДАН СССР, 103, 787 (1955).
9. Bethe H., Ann. d. Phys., 3, 133 (1929).
10. Ewald H., Ann. d. Phys., 34, 209 (1939).
11. Гросс Е. Ф., Вукс М. Ф., J. Phys. et Rad., 6, 457 (1935); 7, 113 (1936).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Э. В. ШПОЛЬСКОГО и Л. А. КЛИМОВОЙ

Б. С. Непорент.—Я полагаю, что нельзя категорически отвергать предположение, что имеет место расщепление электронных уровней молекулы в поле кристалла: ведь гипотеза наложения таких частот кристалла требует проявления во всех случаях триплетов, поскольку частоты невелики и антистоксовы компоненты должны быть интенсивными. То же самое относится и к изменению интенсивности то в правой, то в левой компоненте в случае спектра фосфоресценции. Этот факт можно связать с условиями симметрии поля, которое влияет на молекулу, встроенную в сам кристалл.

В гексане поперечник молекул совпадает с размерами оси c, поэтому там имеется только одна возможность строить ячейку. В октане имеется больше возможностей. При этом, естественно, должно быть расщепление на большее число компонент или во всяком случае изменение интенсивности соответствующих компонент. Проведение поляризационных измерений могло бы иметь решающее значение для выбора между этими двумя гипотезами.

Э. В. Шпольский.—Возможно, что Б. С. Непорент прав. Окончательный ответ могут дать лишь дальнейшие исследования, в частности поляризационные.

Примечание при корректуре

Ввиду того что для выяснения некоторых деталей изучаемых спектров потребовалось большее разрешение, чем применявшееся нами до сих пор, после данного Совещания мы сделали и промерили новые снимки спектров коронена и пирена на спектрографах со значительно большей разрешающей способностью. С этой целью были использованы трехпризменный стеклянный спектрограф ИСП-51 (типа трехпризменного спектрографа Цейсса) с длиннофокусной камерой ($f = 840$ мм, линейная дисперсия 6,3 Å мм$^{-1}$ вблизи 400 Å) и установка с плоской дифракционной решеткой (линейная дисперсия 6,4 Å мм$^{-1}$), любезно предоставленная нам для снимков спектров коронена П. П. Феофиловым. Снимки на обоих приборах выявили новые детали, значительно облегчившие интерпретацию результатов. Снимки и весь цифровой материал будут опубликованы в ближайшее время.

Анализ результатов показал, что как в случае флуоресценции, так и в случае фосфоресценции наблюдаемый спектр представляет собой наложение двух спектров, повторяющих друг друга, но смещенных на постоянную величину, характерную для данного растворителя.

Недавно нам стала известна новая работа Боуэна и Броклехерста (J. Chem. Soc. London, 1955, Dec., pp. 4320—4331). В этой работе авторы объясняют полученное ими раньше аномальное распределение интенсивности в спектре раствора коронена в октане тем, что в предыдущей работе они использовали недостаточно чистый гептан. Ими, кроме того, получен ряд интересных новых результатов, в общем близких нашим, поскольку речь идет о коронене. Заметим, что фотографирование спектров производилось ими на однопризменном монохроматоре с фотокамерой. Крайне недостаточная дисперсия этого прибора вполне объясняет многие из затруднений авторов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

Б. С. НЕПОРЕНТ и Н. А. БОРИСЕВИЧ

СПЕКТРЫ И ВЫХОД АНТИСТОКСОВОЙ И СТОКСОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Краткое содержание доклада)*

Нами исследованы спектры и измерены абсолютные значения квантового выхода флуоресценции паров и растворов нескольких замещенных фталимидов при возбуждении в широкой области спектра, включающей антистоксову область, при различных температурах и упругостях паров.

В отдельных случаях значения выхода флуоресценции паров превышают соответствующие значения для растворов. Спектр выхода паров, имеющий нисходящую ветвь не только в антистоксовой, но и в стоксовой областях, служит характеристикой изучаемой молекулы.

Уменьшение выхода флуоресценции в антистоксовой области связано с внутримолекулярными процессами, происходящими непосредственно при возбуждении молекулы, поскольку оно происходит и в разреженных парах и не сопровождается уменьшением длительности свечения. Уменьшение выхода флуоресценции связано таким образом, с тушением первого рода. Эти результаты служат еще одним экспериментальным подтверждением закона Вавилова и показывают несостоятельность последних возражений против него, высказанных П. Прингсгеймом. Анализ спектров и температурных зависимостей выхода показывает, что возбуждение антистоксовой флуоресценции обусловлено молекулами, обладающими избытком колебательной энергии, а излучение — молекулами с малым ее запасом.

Уменьшение выхода в стоксовой области обусловлено постепенным увеличением вероятности переходов без излучения. Эквивалентность термического и оптического способов увеличения запаса колебательной энергии изученных молекул наблюдается при возбуждении их большими квантами. Оптическим способом измерены колебательные темплоемкости исследованных молекул.

Тщательное изучение спектров паров и растворов показало, что всякое изменение выхода сопровождается небольшими, но вполне определенными изменениями спектров флуоресценции. В стоксовой области возбуждения это явление связано с изменением запаса колебательной энергии молекулы. При возбуждении в антистоксовой области изменение формы спектра обусловлено тенденцией к стоксовой отсечке спектра, увеличивающейся при понижении температуры.

Результаты работы еще раз показывают, что исследование спектров флуоресценции и поглощения и, особенно, спектров выхода флуоресценции паров и растворов сложных органических соединений существенно для изучения процессов внутримолекулярных преобразований энергии.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. С. НЕПОРЕНТА и Н. А. БОРИСЕВИЧА

В. Л. Левшин. — Имели ли значение в опытах столкновения молекул между собой и как объясняется падение выхода в ультрафиолетовой области?

Н. А. Борисевич.—Столкновения были исключены вследствие малой упругости паров; падение выхода обусловлено переходами без излучения.

Л. А. Тумерман.—Каков механизм этих переходов?

Н. А. Борисевич.—Либо внутренняя конверсия энергии электронного возбуждения, либо фотохимические процессы.

Б. С. Непорент.—Существенно, что вероятность переходов без излучения является монотонной функцией запаса энергии сложной молекулы. Этот результат сейчас подтвержден во многих работах.

Б. Я. Свешников.—Трудности интерпретации механизма переходов связаны с тем, что при переходе к возбуждению в антистоксовой области изменяются спектры и выход и сохраняется неизменной длительность свечения. По отношению к растворам надо повторить измерения, сделанные мной в одной из старых работ.

---

* Работа опубликована в ДАН СССР, 69, 695 (1954); Оптика и спектроскопия, 2 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Н. А. БОРИСЕВИЧ и Б. С. НЕПОРЕНТ

ЛИЯНИЕ ПОСТОРОННИХ ГАЗОВ НА СПЕКТРЫ И ВЫХОД ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПАРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(*Краткое содержание доклада**)

Изучение влияния посторонних газов на флуоресценцию паров служит источником существенной информации о межмолекулярных взаимодействиях и, как показывают результаты настоящего исследования, позволяет получить сведения о строении энергетических уровней молекулы.

Было исследовано влияние посторонних газов (N_2, NH_3, CO_2 и C_5H_{12}) на спектры и выход флуоресценции паров нескольких замещенных фталимидов при возбуждении в широкой области спектра, включающей антистоксову область. Установлено, что при уменьшении частоты возбуждающего света усиление флуоресценции паров, обусловленное уменьшением запаса колебательной энергии возбужденных молекул при столкновениях, переходит в ослабление, связанное с увеличением этого запаса. Значение частоты возбуждающего света, при котором усиление флуоресценции переходит в ослабление, определяет частоту электронного перехода исследуемых молекул. Для молекул, характеризуемых спектрами затухания, эта частота, в отличие от случая модуляционных спектров, расположена в области максимума спектра поглощения.

Влияние посторонних газов на спектры флуоресценции, находясь в соответствии с результатами, полученными в предыдущем нашем исследовании **, подтверждает тот вывод.

На основании результатов эксперимента определена зависимость среднего количества энергии, передаваемого при столкновении возбужденной молекулы с молекулами посторонних газов, от запаса ее колебательной энергии. Вычисленные при использовании этих данных значения коэффициента аккомодации показывают, что переход энергии от возбужденной молекулы к молекуле постороннего газа происходит с большей эффективностью, чем в обратном направлении.

Действие растворителя на флуоресцентную способность растворенного вещества не ограничивается имеющим универсальный характер быстрым приведением системы к тепловому равновесию. Наблюдается также и специфичное для каждого из растворителей тушащее действие. Предложен способ раздельного исследования специфического и универсального действий растворителя.

Анализ действия посторонних газов на выход антистоксовой флуоресценции паров подтверждает также выводы, сделанные в нашем предыдущем исследовании**.

---

* Полностью доклад будет опубликован в журнале «Оптика и спектроскопия», *4* (1956).

** Б. С. Непорент и Н. А. Борисевич, см. настоящий номер журнала, стр. 476.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. С. ЧЕРКАСОВ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕЗОЗАМЕЩЕННЫХ АНТРАЦЕНА

1. Поглощение и люминесценция мезозамещенных антрацена изучались рядом авторов, однако лишь немногие работы посвящены выяснению влияния на оптические свойства введения в антраценовое ядро различных заместителей [1—3]. С целью более детального выяснения имеющихся здесь закономерностей мы провели изучение спектров поглощения, спектров флуоресценции и квантовых выходов флуоресценции некоторых соединений этого ряда.

2. Исследование спектров поглощения проводилось при помощи спектрофотометра СФ-4, а спектров флуоресценции — при помощи монохроматора с дифракционной решеткой и фотоэлектрическим приемником энергии. Флуоресценция возбуждалась группой ртутных линий с $\lambda \sim 365$ mμ, выделяемой фильтром. Относительный выход флуоресценции находился по отношению площадей, ограничиваемых спектрами флуоресценции и осью частот. Масштаб для нанесения спектров флуоресценции определялся путем измерения интенсивности флуоресценции в ряде точек спектров растворов исследуемых соединений, имеющих в одинаковых слоях одно и то же поглощение света с $\lambda = 365$ mμ. В качестве растворителя применялся этиловый спирт. Измерения проводились при температуре ~20°.

3. Спектры поглощения алкильных и арильных производных антрацена сходны со спектром незамещенного антрацена и в исследованной области 220÷420 mμ состоят из двух резко отделенных полос, соответствующих различным электронным переходам. У 9-фенил-10-(α-нафтил)-антрацена и 9,10-ди(α-нафтил)-антрацена имеется еще поглощение и в области между первой и второй полосами поглощения, соответствующее поглощению нафтильными хромофорами.

Введение алкильных и арильных заместителей в мезоположения антраценового ядра приводит к сдвигу спектра поглощения в сторону бо́льших длин волн, причем у дизамещенных этот сдвиг вдвое больше, чем у монозамещенных, и составляет для длинноволновой полосы соответственно 1200÷1600 $см^{-1}$ и 600÷800 $см^{-1}$.

Чрезвычайно сильно изменяется длинноволновая полоса спектра поглощения под влиянием аминогруппы: спектр поглощения 9-аминоантрацена (см. ниже рис. 2, *1*) сильно смещен в длинноволновую область и не имеет такой четкой колебательной структуры, как у антрацена. При ацетилировании или бензоилировании аминогруппы спектр поглощения смещается обратно, в сторону более коротких длин волн, и становится весьма сходным со спектром антрацена.

Измерение площадей, ограниченных кривыми поглощения и осью частот, показало, что введение различных заместителей приводит к увеличению поглощения в области длинноволновой полосы и уменьшению его в области коротковолновой полосы, причем арильные радикалы оказывают более сильное влияние, чем алкильные.

4. Спектры флуоресценции мезоалкилзамещенных антрацена по своему виду аналогичны спектру флуоресценции незамещенного антрацена, имеют отчетливо выраженную колебательную структуру и зеркально подобны спектрам поглощения (рис. 1, *1*). Замещение арильными радикалами приводит к тому, что спектры флуоресценции размываются (при сохранении структуры в спектре поглощения), колебательная структура проявляется менее отчетливо и рядом с основными максимумами появляются более слабо выраженные (в виде перегибов кривой) вторичные максимумы (рис. 1, *3*).

Разность частот между максимумами в спектрах флуоресценции уменьшается с 1400±25 $см^{-1}$ у антрацена и его алкилпроизводных до 1200÷1300 $см^{-1}$ у арилпроизводных.

Спектры флуоресценции дифенилантрацена и ди-*м*-толилантрацена аналогичны спектру ди-*п*-толилантрацена (рис. 1, *3*), спектр же ди-*о*-толилантрацена (рис. 1, *2*) резко от них отличается, так как имеет хорошо выраженную колебательную структуру и сходен по своему виду со спектром антрацена. Этот факт, повидимому, можно объяснить тем, что наличие метильной группы в орто-положении делает невозможными (вследствие пространственных затруднений) сколько-нибудь значительные отклоне-

ния плоскости бензольных колец от плоскости, перпендикулярной к плоскости антраценового ядра. Такое «закрепление» *о*-толильных радикалов приводит к тому, что взаимодействие их с антраценовым ядром будет незначительным по сравнению с взаимодействием радикалов типа фенила, *м*- и *п*-толила и т. п. У последних стерическое торможение обусловлено лишь небольшим перекрыванием атомов водорода арильного и антраценового ядер, и они, следовательно, могут поворачиваться до положения, близкого к копланарному с антраценовым ядром. Очевидно, наличие в этом случае взаимодействия бензольных колец заместителей с антраценовым ядром и обусловливает размывание спектра флуоресценции при сохранении антраценоподобного спектра поглощения.

Спектры флуоресценции мезоалкил- и мезоарил-замещенных антрацена сдвинуты относительно спектра флуоресценции антрацена в более длинноволновую область.

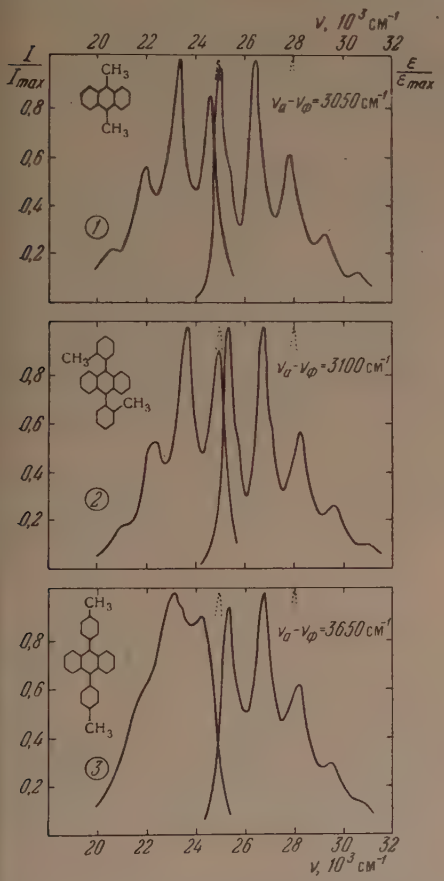


Рис. 1

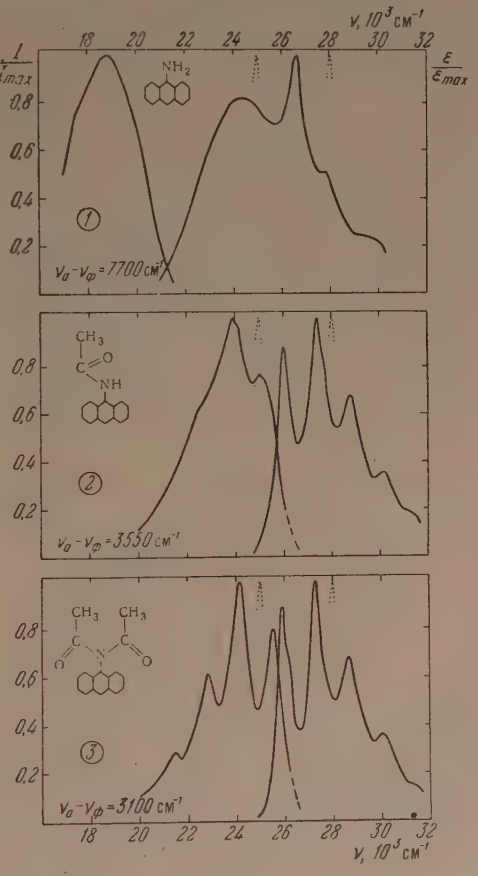


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения (справа) и спектры люминесценции (слева) спиртовых растворов 9,10-диметилантрацена (*1*), 9,10-ди-*о*-толилантрацена (*2*) и 9,10-ди-*п*-толилантрацена (*3*); $\nu_а - \nu_ф$ — разность частот между главными максимумами поглощения и флуоресценции. Пунктиром отмечены положения главных максимумов поглощения и флуоресценции антрацена

Рис. 2. Спектры поглощения (справа) и спектры люминесценции (слева) спиртовых растворов 9-аминоантрацена (*1*), 9-моноацетиламиноантрацена (*2*) и 9-диацетиламиноантрацена (*3*)

Аналогично тому, как это наблюдается для спектров поглощения, сдвиг спектров флуоресценции у дизамещенных вдвое больше, чем у монозамещенных.

При замещении атома водорода у мезоуглеродного атома антрацена аминогруппой спектр флуоресценции становится совершенно бесструктурным и сильно смещен в длинноволновую сторону (рис 2, *1*). Ацетилирование аминогруппы в значительной степени уменьшает ее влияние на антраценовое ядро, и спектр флуоресценции сдвигается обратно, в сторону более коротких длин волн, и становится структурным. У моноацетиламиноантрацена колебательная структура выражена еще плохо (рис. 2, *2*),

но спектр флуоресценции диацетиламиноантрацена (рис. 2,*3*) уже мало отличается по своему виду от спектра антрацена, а по положению почти точно совпадает со спектрами флуоресценции моноалкилзамещенных антрацена.

5. Сопоставление вида спектров поглощения и флуоресценции мезопроизводных антрацена и расстояний между главными максимумами поглощения и флуоресценции позволяет сделать следующий качественный вывод: чем отчетливее выражена колебательная структура в спектрах поглощения и флуоресценции, тем меньше разность частот между главным максимумом флуоресценции и главным максимумом поглощения.

Это положение можно проиллюстрировать следующими примерами.

Антрацен, моноалкил- и диалкил-замещенные антрацена, ди-*о*-толилантрацен и диацетиламиноантрацен имеют структурные спектры поглощения и флуоресценции, и разность частот между главными максимумами флуоресценции и поглощения у них одинакова и равна 3000÷3100 $см^{-1}$. У дифенилантрацена, ди-*м*-толилантрацена, ди-*п*-толилантрацена спектры поглощения структурны, а спектры флуоресценции в значительной степени размыты — разность частот увеличивается до 3500÷3600 $см^{-1}$. В случае 9-бромантрацен-10-карбоновой кислоты, имеющей, по данным Шпольского, Ильиной и Базилевич [2], структурный спектр поглощения, но сплошной спектр флуоресценции, максимумы полос флуоресценции и поглощения разделены промежутком в 6000 $см^{-1}$. У 9-аминоантрацена, у которого не только спектр флуоресценции представляет собой сплошную полосу, но и спектр поглощения в значительной степени размыт, максимумы поглощения и флуоресценции раздвинуты еще более — на 770 $см^{-1}$.

6. Рассмотрение найденных значений квантовых выходов флуоресценции спиртовых растворов мезопроизводных антрацена (см. таблицу) по-

Квантовые выходы флуоресценции спиртовых растворов мезопроизводных антрацена

Вещество	Квантовый выход		Вещество	Квантовый выход	
	относит.	абсолютн.		относит.	абсолютн.
Антрацен	1,0	0,22*	9,10-Дифенилантрацен	3,9	0,86
9-Метилантрацен	1,3	0,29	9,10-Ди-*п*-толилантрацен	3,3	0,76
9-Этилантрацен	1,35	0,30	9,10-Ди-*м*-толилантрацен	2,9	0,64
9-*н*-Пропилантрацен	1,4	0,31	9,10-Ди-*о*-толилантрацен	2,6	0,57
9-*н*-Бутилантрацен	1,6	0,35	9-Фенил-10-(α-нафтил)-антрацен	3,0	0,66
9-Изобутилантрацен	1,75	0,39	9,10-Ди(α-нафтил)-антрацен	2,2	0,49
9,10-Диметилантрацен	2,85	0,63	9-Нитроантрацен	0	0
9,10-Ди-*н*-пропилантрацен	3,45	0,76	9-Аминоантрацен **	1,3	0,29
9-Фенилантрацен	2,05	0,45	9-Моноацетиламиноантрацен	2,0	0,44
9-*п*-Толилантрацен	2,0	0,44	9-Диацетиламиноантрацен	1,6	0,35
			9-Бензоиламиноантрацен	0	0

зволяет сделать следующие заключения: 1) алкильные и арильные заместители, а также аминогруппа и ацетиламиногруппы увеличивают выход флуоресценции; 2) в ряду алкилпроизводных выход возрастает с увеличением молекулярного веса алкильного радикала; 3) выходы диалкил- и диарил-производных приблизительно вдвое больше выходов соответствующих монопроизводных; 4) в ряду орто-, мета- и паратолилантраценов

* По данным Боуэна [4].

** Аминоантрацен быстро окисляется на воздухе, поэтому приводимое значение выхода, возможно, несколько занижено.

выход падает по мере приближения метильной группы к антраценовому ядру; 5) ацетилирование аминогруппы приводит к увеличению выхода флуоресценции, а бензоилирование, наоборот, полностью уничтожает флуоресценцию.

Цитированная литература

1. Jones R. W., Chem. Rev., **41**, 353 (1947).
2. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Базилевич В. В., Изв. АН СССР, Серия физич., **12**, 519 (1948).
3. Половиков Ф. И., ДАН СССР, **71**, 453 (1950).
4. Bowen E. J., Norton A., Trans. Farad. Soc., **35**, 44 (1939).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. С. ЧЕРКАСОВА

В. Л. Левшин.—Направление, в котором проведена доложенная работа, представляется мне чрезвычайно плодотворным. Тщательное исследование большого числа производных антрацена позволило установить ряд закономерностей во влиянии различных групп на спектры поглощения и флуоресценции. Из приведенных данных видно, что заместители гораздо сильнее влияют на возбужденный уровень, чем на невозбужденный. На основании исчезновения зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции при введении заместителей можно заключить об изменении электронных уровней молекулы.

Э. В. Шпольский.—Эта работа является примером плодотворности совместной работы физиков и химиков в области люминесценции.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

Г. А. ТИЩЕНКО и П. П. ФЕОФИЛОВ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ ФЛУОРИТА

1. Введение

Как известно, при нагревании ионных кристаллов в парах металлов или при воздействии на них жестких (рентгеновых или радиоактивных) излучений кристаллы окрашиваются, что связано с образованием определенных структурных дефектов кристаллической решетки, обусловливающих появление широких колоколообразных полос поглощения в относительно длинноволновой части спектра. Многочисленные исследования позволили установить, что природа образующихся центров окраски может быть различной, однако во всех случаях образование центров связано с теми или иными нарушениями регулярности, свойственной идеальному кристаллу. Простейшим типом центров являются так называемые F-центры, представляющие собой (в наиболее правдоподобной модели де-Бура) электроны, локализовавшиеся в вакантных анионных узлах. Наряду с F-центрами возможны более сложные образования, охватывающие несколько узлов кристаллической решетки [1].

Если спектры поглощения центров окраски в ионных кристаллах изучены чрезвычайно подробно, данные, относящиеся к их люминесценции, весьма немногочисленны и зачастую противоречивы. Теоретическое рассмотрение допускает возможность люминесценции F-центров лишь при достаточно низких температурах [2], причем предсказывается, что полосу излучения следует искать в близкой инфракрасной части спектра. В 1952 г. Гормлей и Леви [3] обнаружили в аддитивно окрашенных кристаллах KCl и рентгенизованных кристаллах LiF полосы люминесценции вблизи $\lambda=1$ μ и приписали эти полосы излучению F-центров. В противоречии с этими данными находится недавняя работа Клика [4], исследовавшего люминесценцию окрашенных кристаллов KCl при температуре жидкого гелия и установившего, что, вопреки предсказаниям теории, F-центры либо вовсе не люминесцируют, либо имеют весьма незначительный выход излучения.

Что касается люминесценции более сложных образований, чем F-центры, то ее можно считать доказанной с несомненностью. В 1950 г. Кликом [5] была описана люминесценция центров окраски в LiF, которую автор приписал M-центрам*. В 1953 г. один из нас обнаружил и исследовал интенсивную люминесценцию центров окраски в NaF и CaF_2 [6]. Исследование поляризации этой люминесценции позволило приписать ее, так же как и люминесценцию центров окраски в LiF, F_2-центрам, т. е. парам электронов, локализовавшихся в соседних анионных узлах [7].

В настоящей работе мы исследовали контуры полос поглощения и люминесценции центров окраски в искусственных кристаллах флуорита

* M-центр, по Зейтцу,— система из F-центра и двух вакансий противоположного знака.

(CaF_2)*. Полученные результаты мы сопоставили с предсказаниями теории примесного поглощения, развиваемой С. И. Пекаром [8]. Кроме того, пользуясь методом поляризационных диаграмм люминесценции, мы определили природу (мультипольность) элементарных излучателей исследуемых центров окрашивания.

2. Спектры поглощения и люминесценции

Измерение спектров поглощения производилось при помощи спектрофотометра СФ-4. Для исследования при низких температурах был сконструирован специальный

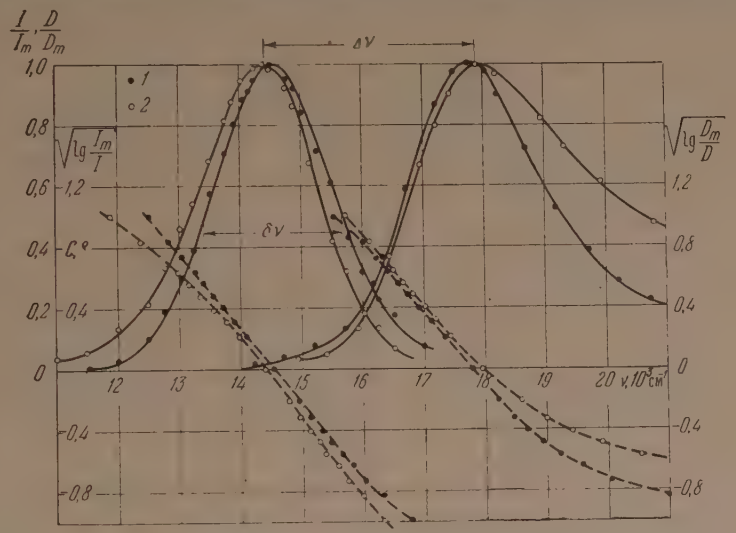


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции аддитивно окрашенных (*1*) и рентгенизованных (*2*) кристаллов флуорита

криостат, помещавшийся в спектрофотометр между выходной щелью монохроматора и фотоэлементом. Спектры люминесценции измерялись на фотоэлектрической установке Б. С. Непорента [9]**. Исследуемые кристаллы окрашивались либо в процессе выращивания (аддитивная окраска), либо путем рентгенизации или облучения γ-лучами (Co^{60}).

Измерения поглощения кристаллов флуорита, содержащих центры окраски, показали, что, в соответствии с данными, известными из литературы [10], спектр поглощения состоит в основном из двух интенсивных колоколообразных полос, расположенных в видимой и длинноволновой ультрафиолетовой частях спектра (максимумы около 560 и 380 mμ). Общий характер спектра не зависит от способа окрашивания, однако в деталях спектры поглощения различных образцов могут несколько отличаться. Так, например, форма длинноволновой полосы поглощения значительно ближе к симметричной у аддитивно окрашенных кристаллов, чем у кристаллов, подвергнутых рентгенизации или действию γ-лучей (рис. 1).

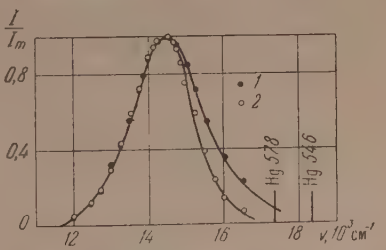


Рис. 2. Спектры люминесценции центров окраски в кристаллах флуорита при возбуждении светом разной длины волны: *1* — $\lambda_{возб}$ = = 546 mμ, *2* — $\lambda_{возб}$ = 578 mμ

Яркая красная люминесценция центров окрашивания в кристаллах флуорита возбуждается с неизменным спектром по всему спектру поглощения центров, что дает основания приписать обе полосы поглощения одним и тем же центрам. Спектр люминесценции представляет собой колоколообразную полосу с максимумом около 695 mμ, симметричную у аддитивно окрашенных кристаллов и

---

* Кристаллы были выращены и любезно предоставлены в наше распоряжение И. В. Степановым, которому авторы выражают свою искреннюю признательность.

** Пользуемся случаем поблагодарить Б. С. Непорента за предоставление возможности провести измерения на его установке.

несколько более пологую с длинноволновой стороны у кристаллов, окрашенных облучением (рис. 1). Спектры люминесценции и длинноволновые ветви полос поглощения зеркально симметричны в шкале частот. Стоксово смещение полос $|\Delta\nu$ равно $\sim$3500 см$^{-1}$ (0,43 eV). Полуширина полосы люминесценции $\delta\nu$ составляет около 2200 см$^{-1}$

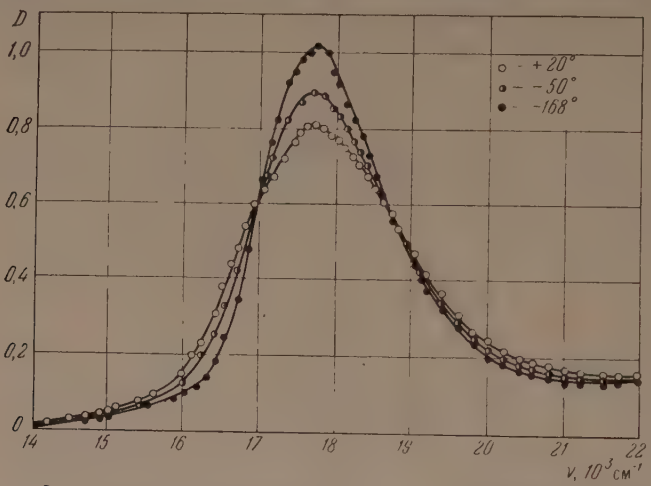


Рис. 3. Влияние температуры на спектр поглощения центров окраски в кристаллах флуорита

(0,27 eV). Полосы поглощения и люминесценции довольно значительно перекрываются. При возбуждении люминесценции излучением с $\lambda = 578$ mμ (желтая линия ртути) наблюдается так называемая стоксова отсечка — относительная интенсивность коротковолновой части спектра люминесценции уменьшается (рис. 2).

При понижении температуры до —160° наблюдается некоторое (незначительное) уменьшение ширины полос поглощения и люминесценции. Одновременно возрастает величина поглощения в максимуме (рис. 3). Повидимому, площадь под кривой поглощения остается неизменной, что позволяет судить об изменении полуширины по из-

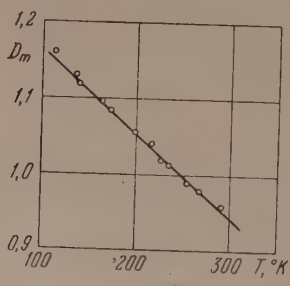


Рис. 4. Зависимость поглощения в максимуме от температуры

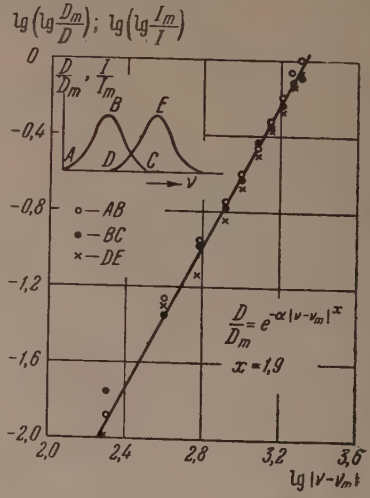


Рис. 5

менению поглощения в максимуме. Незначительность влияния температуры на полуширину спектра не позволяет точно установить его характер, однако, повидимому, линейная зависимость $D_m = f(T)$ удовлетворяется в исследованном температурном интервале лучше, чем предсказываемая теорией зависимость $D_m \sim (\delta\nu)^{-1} \sim T^{-1/2}$ (рис. 4).

Теория примесного поглощения света [8] показывает, что в случае большого теплового выделения контур спектров поглощения и люминесценции может быть описан в первом приближении гауссовой кривой

$$\frac{D}{D_m} = e^{-\alpha|\nu-\nu_m|^2}. \qquad (1)$$

Удовлетворительное спрямление кривых, полученных для аддитивно окрашенных кристаллов, на графике $\sqrt{\lg \frac{D_m}{D}} = f(\nu)$ (рис. 1) свидетельствует о том, что теория правильно передает основные черты явления. С целью выяснения того, можно ли считать показатель степени $(\nu - \nu_m)$ равным 2, мы построили спектры в координатах $\lg\left(\lg \frac{D_m}{D}\right)$, $\lg|\nu - \nu_m|$ (рис. 5). Основанием для такой проверки послужила недавняя работа Хескета и Шнейдера [11], в которой для рентгенизованного KCl были установлены значительные отклонения показателя степени от 2. Как показывают наши данные, среднее значение показателя степени для различных ветвей спектров поглощения и люминесценции составляет 1,9, т. е. лежит в пределах тех погрешностей, о которых здесь можно говорить, сопоставляя теорию и опыт. Попытка апроксимации контура спектров лорентцовской дисперсионной кривой дала значительно худший результат.

Дополнительным критерием применимости теории может служить сопоставление величины полуширины полосы люминесценции ($\delta\nu$), наблюдаемой на опыте, с величиной, вычисляемой по формуле теории примесного поглощения:

$$\delta\nu = 2\sqrt{2\ln 2}\sqrt{\frac{\Delta\nu}{h}kT}. \qquad (2)$$

Вычисленное по этой формуле значение $\delta\nu \approx 2000$ см$^{-1}$ (= 0,25 eV) находится в хорошем согласии с наблюдаемым.

Таким образом, теория примесного поглощения света правильно описывает основные закономерности в спектрах люминесцирующих центров окраски в кристаллах флуорита.

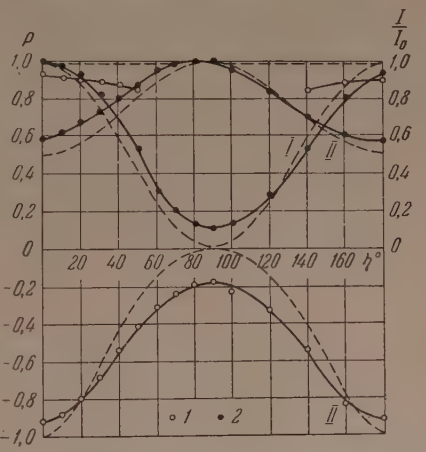


Рис. 6. Зависимость интенсивности (*2*) и поляризации (*1*) люминесценции центров окраски кристаллов флуорита от угла поворота возбуждающего электрического вектора в плоскости, перпендикулярной к направлению возбуждения, для двух длин волн возбуждающего света: *I* — $\lambda_{возб} = 546$ mμ, *II* — $\lambda_{возб} = 365$ mμ. Пунктирные кривые — теоретические для случаев $\pi_e \to \pi_e$ и $\sigma_e \to \pi_e$

3. Природа (мультипольность) элементарных излучателей

Люминесцентно-поляризационный метод определения природы элементарных излучателей, предложенный С. И. Вавиловым[1] [12] для случая изотропных сред, может быть распространен, как было показано одним из нас [13], на случай анизотропных люминесцирующих центров, ориентированных по осям симметрии кубических кристаллов. Пользуясь этим методом, мы определили природу элементарных осцилляторов, которыми может быть описана люминесценция центров окрашивания в флуорите.

Как было установлено ранее [6, 7], анизотропные люминесцирующие центры окраски в флуорите ориентируются вдоль осей симметрии четвертого порядка. В связи с этим, согласно [13], исследуемый образец вырезался из кристалла, содержащего центры окраски, таким образом, чтобы иметь возможность производить возбуждение и наблюдение через две взаимноперпендикулярные грани куба (схема наблюдения приведена в [13]). Результаты исследования зависимости интенсивности $I(\eta)$ и поляризации $P(\eta)$ люминесценции от угла поворота η возбуждающего электрического вектора в плоскости, перпендикулярной к направлению возбуждения, приведены на рис. 6. Сравнение экспериментальных кривых с расчетными [13] не оставляет сомнений в том, что при возбуждении в первой полосе поглощения ($\lambda_{возб} = 546$ mμ) процессы поглощения и излучения могут быть описаны электрическими линейными диполями (π_e).

В интерпретации результатов, полученных при возбуждении в области второй полосы поглощения ($\lambda_{возб} = 365$ mμ), имеется неоднозначность: они с равным успехом могут быть описаны либо как процессы поглощения линейными осцилляторами (π_e) и процессы излучения перпендикулярными к ним круговыми (σ_e), либо, напротив,— процессы поглощения осцилляторами σ_e и излучения осцилляторами π_e. Эта неоднозначность может быть устранена, если воспользоваться данными, полученными при исследовании анизотропного фотохимического превращения центров окраски [14]. Из этих данных следует, что перемена знака поляризации при переходе от возбуждения в области первой полосы поглощения к возбуждению в области второй полосы

должна интерпретироваться как изменение ориентации поглощающих осцилляторов. Следовательно, процесс люминесценции при коротковолновом возбуждении может быть описан как поглощение света круговыми электрическими осцилляторами (σ_e) и последующее излучение линейными электрическими осцилляторами (π_e).

Устанавливаемый этими опытами электрический дипольный характер люминесценции центров окрашивания в кристаллах флуорита полностью согласуется с малой длительностью этой люминесценции * и высокими значениями сил осцилляторов, определяемыми по спектрам поглощения.

4. Обсуждение результатов

Выше были изложены основные свойства спектров поглощения и люминесценции кристаллов флуорита (CaF_2), содержащих центры окраски. Аналогичные результаты были получены нами при исследовании центров окраски во фторидах лития и натрия. Поляризационные исследования, как мы указывали выше, позволяют думать, что во всех этих случаях мы имеем дело с образованиями, более сложными, чем F-центры, например с F_2-центрами. Выход люминесценции этих образований весьма велик. Представляется правдоподобным, что наличие яркой люминесценции сложных центров окраски не является специфическим свойством фторидов. Однако нетрудно убедиться, что у всех других щелочно-галоидных кристаллов полосы должны быть расположены за пределами видимой части спектра. Как показал Айви [16], положение M-полосы поглощения хорошо передается эмпирической формулой:

$$\lambda_{max}(\text{Å}) = 1400\, d^{1,56} \qquad (3)$$

(d — постоянная решетки).

Положение полос, изучавшихся нами в кристаллах CaF_2 (d=2,36, λ_{max} =560 mμ), LiF (d=2,01, λ_{max} =445 mμ) и NaF (d=2,31, λ_{max} =510 mμ), также хорошо укладывается на кривую, выражаемую формулой (3). Повидимому, изучавшиеся нами центры идентичны M-центрам, хотя модель, принятая нами на основе поляризационных исследований для интерпретации этих центров (F_2-центр), отлична от модели M-центра, предлагаемой Зейтцем. Сказать в настоящее время, какая из этих моделей более соответствует структуре центра, не представляется возможным. Если считать, что стоксово смещение $\Delta\nu$ сохраняет приближенно свое значение для всех солей ($\Delta\nu \approx 0{,}5$ eV), то уже у сложных центров окраски в кристаллах LiCl (d=2,57 — наименьшее значение из всех щелочно-галоидных кристаллов, за исключением исследовавшихся в нашей работе) можно ожидать люминесценцию с максимумом около 810 mμ. У остальных солей (d имеет значения от 2,75 у LiBr до 3,66 у CsJ) следует ожидать еще более длинноволновой люминесценции.

У BaF_2 максимум люминесценции сложных центров окраски можно ожидать около 880 mμ.

Представляло бы большой интерес предпринять поиски этой люминесценции в близкой инфракрасной части спектра.

Цитированная литература

1. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 26, 7 (1954).
2. Мотт Н., Герни Р., Электронные процессы в ионных кристаллах.— ИЛ, М., 1950; Пекар С. И., ЖЭТФ, 22, 641 (1952).
3. Ghormley J. A., Levy H. A., J. Phys. Chem., 56, 548 (1952)
4. Klick C. C., Phys. Rev., 94, 1541 (1954).
5. Klick C. C., Phys. Rev., 79, 894 (1950).
6. Феофилов П. П., ДАН СССР, 92, 545, 743 (1953).
7. Феофилов П. П., ЖЭТФ, 26, 609 (1954).

* По измерениям на фазовом флуорометре, разработанном А. М. Бонч-Бруевичем с сотрудниками [15], τ люминесценции центров окраски в флуорите имеет величину порядка 10^{-8} сек.

8. Пекар С. И., УФН, **50**, 197 (1953).
9. Непорент Б. С., Клочков В. П., Изв. АН СССР, Серия физич., **20**, 601 (1956).
10. Mollwo E., Gött. Nachr., **1**, 79 (1934); Herman R., Silverman S., JOSA, **37**, 871 (1947); Smakula A., Phys. Rev., **77**, 408 (1950); ZS. f. Phys., **138**, 276 (1954); Barile S., J. Chem. Phys., **20**, 297 (1952); Lüty F., ZS. f. Phys., **134**, 596 (1953).
11. Hesketh R. V., Schneider E. E., Phys. Rev., **95**, 837 (1954).
12. Вавилов С. И., ЖЭТФ, **10**, 1363 (1940).
13. Феофилов П. П., Оптика и спектроскопия, *2* (1956).
14. Феофилов П. П., ДАН СССР, **98**, 949 (1954).
15. Бонч-Бруевич А. М., Молчанов В. А., Широков В. П., Изв. АН СССР, Серия физич., **20**, 596 (1956).
16. Ivey H. T., Phys. Rev., **72**, 341 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. А. ШАТАЛОВ

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ *F*-ЦЕНТРОВ В НАГРЕТЫХ КРИСТАЛЛАХ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

В предыдущих работах нами было изучено фотохимическое воздействие на *F*-центры в кристаллах KCl [1, 2]. В настоящей работе кратко изложены результаты измерений квантового выхода фотохимических процессов, наблюдаемых в нагретых кристаллах хлористого калия.

Под квантовым выходом η данного фотохимического превращения будем понимать [3] отношение числа *F*-центров ΔN, исчезнувших в просвечиваемом объеме кристалла в течение некоторого интервала времени Δt под воздействием света, к числу центров ΔM, поглотивших фотоны за то же время, в том же объеме. Вычисление этой величины можно просто выполнить, исходя из основного закона фотохимической кинетики, взятого в форме, предложенной в [3]:

$$-\frac{dN}{N}\cdot\frac{1}{dt}=K\eta\frac{I_0}{h\nu}.$$

Путем несложных преобразований отсюда можно получить выражение для квантового выхода, удобное для измерений:

$$\eta=\frac{\Delta N}{\Delta M}=\frac{A\delta_F\left(\ln\frac{I_0}{I_1}-\ln\frac{I_0}{I_2}\right)}{\frac{940S}{S_0}\cdot\frac{1}{h\nu_{max\,F}}\cdot\frac{I_0-\bar{I}}{I_0}\Delta t}.$$

Здесь $A=1{,}31\cdot10^{16}$ eV^{-1}мл$^{-1}$ — константа из известной формулы для концентрации *F*-центров, полученная Кляйншродом [4] для KCl; δ_F — полуширина *F*-полосы (в eV), I_0 — интенсивность падающего света, I_1 и I_2 — интенсивность прошедшего через кристалл света соответственно в начале и конце облучения, $\bar{I}$ — средняя интенсивность света, прошедшего за время Δt; S и S_0 — отклонения гальванометра соответственно при измерении интенсивности светового потока и при градуировке термостолбика при помощи свечи Гефнера.

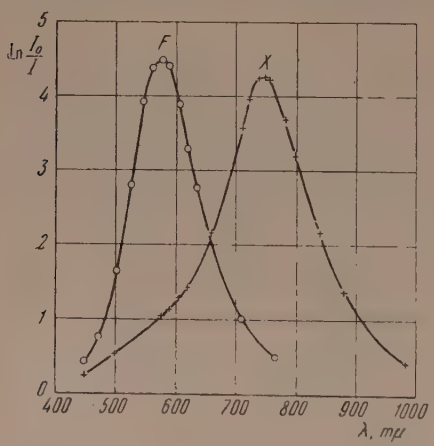


Рис. 1. *F*- и *X*-полосы поглощения, измеренные при $t=280°$ в KCl

Аналогичная формула была использована Пиком [5] при определении квантового выхода превращения *F*-центров в *F'*-центры.

Как можно видеть из рис. 1, *F*- и *X*-полосы заметно перекрываются. Следовательно, к измеряемому поглощению в максимуме *F*-полосы в виде аддитивного слагаемого все время будет присоединяться растущее поглощение *X*-центров. Использовав формулу

$$\tau=\tau_0\exp\left[-\frac{4\ln2\,(h\nu-h\nu_{max})^2}{\delta^2}\right],$$

ыведенную в теории Пекара [6] для определения поглощения τ, отве-ающего любой длине волны, если известна абсорбция τ_0 в максимуме -полосы, мы вычислили необходимую поправку на это перекрытие.

Выражение для определения квантового выхода после этого получило кончательный вид:

$$\eta = \frac{A\delta_F \left(\ln \frac{I_0}{I_1} - \ln \frac{I_0}{I_2}\right)\left\{1 + \exp\left[-\frac{4 \ln 2\,(h\nu_{maxF} - h\nu_{maxX})^2}{\delta_X^2}\right]\right\}}{\frac{940S}{S_0} \cdot \frac{1}{h\nu_{maxF}} \cdot \frac{I_0 - \bar{I}}{I_0} \Delta t}.$$

Здесь δ_X — полуширина X-полосы; $h\nu_{maxF}$ и $h\nu_{maxX}$ —энергии квантов, тветчающие максимумам F- и X-полос.

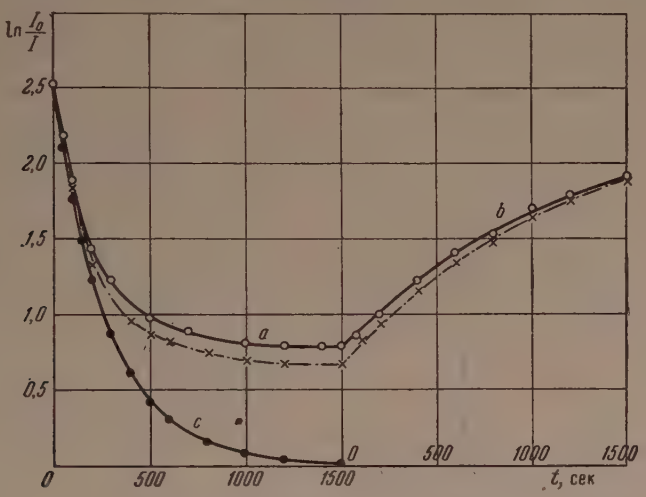


Рис. 2. Временна́я зависимость оптической плотности, измеренной в максимуме F-полосы при фотохимическом разрушении (кривая *a*) и термическом восстановлении F-центров (кривая *б*); вычисленное изменение с временем оптической плотности в случае отсутствия термического распада F-центров дано кривой *c*. Пунктирные кривые учитывают перекрытие F- и X-полос

Для температур ниже 270°, когда нет симметричного превращения -полосы в X-полосу, поправки также просты, но основаны на измерении оглощения в максимуме новой полосы.

При выполнении измерений тонкие пластинки, выколотые из равномерно (в одно-одном электрическом поле [7]) окрашенных F-центрами кристаллов KCl, зажатые специальном держателе, помещались в печь со сквозными окошками.

За скоростью фотохимического превращения F-центров было удобно следить пу-м регистрации через определенные промежутки времени отклонений короткопериод-ого гальванометра, связанного с фотоэлементом, на который падает свет, прошедший источника (киноламна в 400 W) через монохроматор, установленный на длину волны аксимума F-полосы (ширина щели 0,1 мм), а затем — через кристалл. При измере-лях с термостолбиком и градуировке его свечей Гефнера с амилацетатом вся измери-льная схема экранировалась большими металлическими ящиками, а используе-ые лучи проходили через ряд диафрагм, сделанных из железных листов. Температура ристалла измерялась платино-платинородиевой термопарой. Общая точность изме-ний не превышала 20% для наименьших значений квантового выхода.

На рис. 2 кривые *a* и *b* изображают изменение с временем оптической плотности, меренной в процессе фотохимического разрушения и термического восстановления -центров. При помощи вычислений отсюда можно получить временну́ю зависимость антового выхода. На рис. 3 кривая *a* изображает зависимость числа центров, исчез-вших под воздействием облучения при температуре 280° в течение того или иного ремени, от числа поглощенных за тот же промежуток времени световых квантов.

Наклон этой кривой дает, следовательно, величины квантового выхода для различных стадий процесса. Начальное значение, вычисленное для первых 50 сек светового воздействия, будет

$$\eta_0 = 0{,}017.$$

С течением времени экспериментально измеренный квантовый выход падает и доходит в конце концов до нуля для тех времен, когда кривая фотораспада F-центров идет параллельно оси абсцисс, хотя поглощение еще не исчезло. Этот парадоксальный результат становится понятным, если вспомнить [1], что при температуре $+280°$ идут одновременно два противоположных процесса: фотораспад и термическое восстановление F-центров, интенсивность которых изменяется с временем так, что число уничтожаемых в единицу времени центров оказывается равным числу восстанавливаемых. Очевидно, что при этом нужно различать два квантовых выхода, характеризующих данную фотохимическую реакцию: это — измеряемый экспериментально, результирующий квантовый выход и истинный квантовый выход,

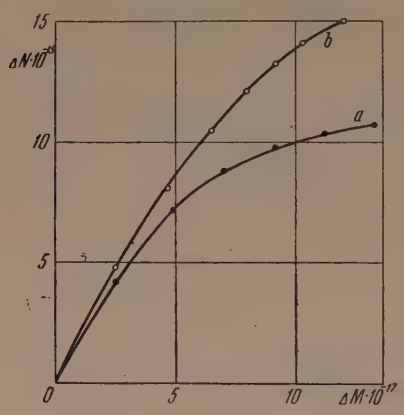


Рис. 3

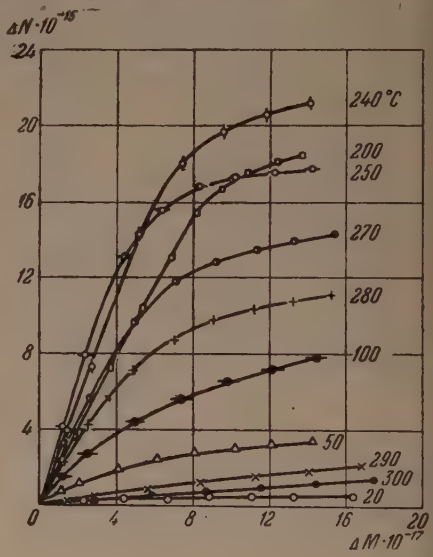


Рис. 4

Рис. 3. Кривая a дает зависимость числа центров, исчезнувших в результате облучения при температуре $+280°$, от числа поглощенных за те же промежутки времени фотонов. Кривая b отвечает этой же зависимости, вычисленной для случая отсутствия термического распада F-центров. Наклоны кривых дают значения квантового выхода

Рис. 4. Зависимость числа исчезнувших F-центров от числа поглощенных фотонов для различных температур в KCl

характеризующий только фотохимическую активность поглощаемого света без учета обратного восстановления центров. Его можно вычислить, отделив друг от друга оптический и термический процессы.

Мы попробовали это сделать следующим путем. Если допустить [1, 2], что наблюдаемая в KCl при температурах $270 \div 300°$ фотохимическая реакция представляет собой отрыв электрона светом от одного F-центра, образование F'-центра и слипание его с галоидной вакансией, т. е. отвечает схеме $2F \rightarrow F_2$ и сопровождается одновременным обратным термическим распадом F_2-центров, то количество F-центров, исчезающих в единице объема кристалла за время dt, можно выразить следующим образом:

$$-dN_F = 2\lambda_F N_F dt - 2\lambda_X N_X dt.$$

Здесь λ_F и λ_X — соответственно вероятности оптического и термического распадов, N_F и N_X — переменные концентрации F- и X-центров.

Если обозначить начальное количество F-центров через N_0 и считать, что в зоне проводимости и в F'-центрах электроны пребывают очень мало времени, можно написать второе уравнение:

$$N_F + 2N_X = N_0.$$

Полученные кинетические уравнения легко интегрируются с учетом соответствующих граничных условий. Для процесса, протекающего под воздействием света, получаем

$$N_F = K_F + (N_0 - K_F)\exp[-(2\lambda_F + \lambda_X)t],$$

где $K_F = \dfrac{N_0\lambda_X}{2\lambda_F + \lambda_X}$.

Для обратного термического распада, имеющего место в чистом виде после того, как удален свет, находим

$$N_F = N_0 - (N_0 - K_F)\exp(-\lambda_X t).$$

Найденные временны́е зависимости концентраций дают графики, качественно полне совпадающие с кривыми *a* и *b* для оптических плотностей, изображенными на рис. 2*. Как это видно из пропорциональности между концентрациями и оптическими плотностями, наклоны логарифмических прямых для их временны́х зависимостей должны соответствовать друг другу.

Определив наклоны $2\lambda_F + \lambda_X$ и λ_X экспериментальных прямых, построенных, например, на основании данных для кинетических кривых рис. 2, можно вычислить величину $2\lambda_F$, т. е. константу в экспоненте временно́й зависимости концентрации *F*-центров

$$N_F = N_0\exp(-2\lambda_F t),$$

которая имела бы место при том же световом воздействии, если бы $\lambda_X = 0$, т. е. если бы не было обратного термического распада *X*-центров. Соответствующая этой зависимости вычисленная кривая *c* изображена на рис. 2. Используя значения оптической плотности этой кривой, можно вычислить временну́ю зависимость истинного квантового выхода. Соотношение между ΔN и ΔM представлено кривой *b* на рис. 3. Значение квантового выхода для первых 50 сек фотопроцесса будет:

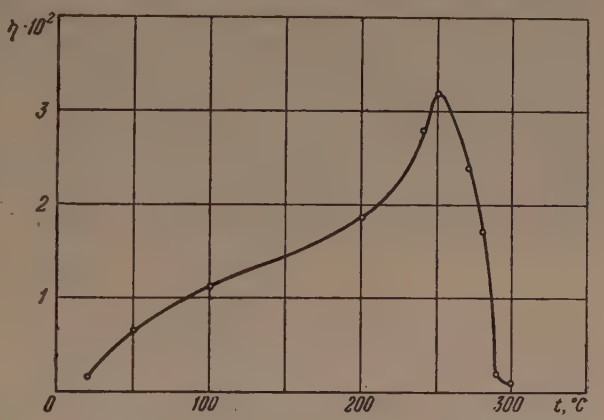


Рис. 5. Зависимость начальных значений квантового выхода, вычисленных из исходных наклонов кривых рис. 4, от температуры

$$\eta_0 = 0{,}018.$$

В дальнейшем кривая *b* выпрямляется по отношению к кривой *a*, приближаясь к более прямолинейной зависимости, отвечающей постоянству квантового выхода.

Как известно [1, 2], при более низких температурах свет также способен приводить к превращению *F*-центров в KCl. Мы выполнили измерение квантового выхода при действии света для различных температур. Кривые соотношения между числом центров, претерпевших фотохимическое превращение, и соответствующими числами поглощенных фотонов изображены на рис. 4.

Температурная зависимость начальных значений квантового выхода, вычисленных из исходных наклонов этих кривых, представлена на рис. 5. В таблице приведены соответствующие цифровые данные:

t, °C	$\Delta N \cdot 10^{-14}$	$\Delta M \cdot 10^{-17}$	η_0	*t*, °C	$\Delta N \cdot 10^{-14}$	$\Delta M \cdot 10^{-17}$	η_0
20	1,83	1,12	0,0016	250	40,3	1,26	0,032
50	7,2	1,09	0,0066	270	32,1	1,34	0,024
100	14,3	1,26	0,0113	280	22,7	1,32	0,017
200	17,8	0,96	0,019	290	2,54	1,41	0,0018
240	39,6	1,42	0,028	300	1,28	1,46	0,0009

* Более подробные сведения о кинетике фотохимического распада *F*-центров в нагретых кристаллах KCl будут опубликованы позднее.

Максимум фотохимической активности приходится на 250°, что почти соответствуе положению максимума (240°) полученной нами ранее [2] температурной зависимост скорости фотопревращения в KCl. Так же, как и скорость, квантовый выход быстр падает от максимума при повышении температуры ввиду увеличения неустойчивост X-центров. При более низких температурах он, как и скорость, снижается ввиду тем пературного падения ионной подвижности. Эту аналогию легко понять, если вспомнит о пропорциональности, которая должна существовать между скоростью фотохими ческого процесса при различных температурах и его квантовым выходом.

Малые значения квантового выхода, не превышающие 2—3%, связаны с мало фотохимической активностью поглощаемого света, приводящего, повидимому, в огром ном большинстве случаев к безизлучательным обратным переходам электронов. Воз можно, что малая температурная устойчивость F'-центров, распадающихся до пре вращения в F_2-центры, играет здесь также значительную роль. Вопрос о возврат электронов из зоны проводимости на первоначальные уровни с излучением дл данного случая требует исследований.

Что касается порядка величин квантового выхода нашей фотохимической реакци и реакции $F \rightarrow F'$, измеренной Пиком при низких температурах [5], то имеющеес у последнего превышение величины квантового выхода примерно в 100 раз вполн может быть объяснено различием механизма превращений (требующим в нашем слу чае ионной подвижности) и различной устойчивостью F'-центров. Однако кругло число 2 для квантового выхода, полученное Пиком для KCl, кажется нам неестествен ным. Если даже согласиться с маловероятным предположением, что при некоторо температуре возврат электронов, возбуждаемых светом, будет обязательно происходит только к другим F-центрам с образованием F'-центров, а не к своим дыркам, хотя б частично, то и тогда это круглое число не согласуется с неточным знанием констан ты A из уравнения для концентрации F-центров.

Краткие результаты

1. В настоящей работе обоснована методика и приведены результаты измерения квантового выхода фотохимического обратимого превращени F-центров в KCl при температуре +280°.

2. Показана возможность разделения путем вычисления одновременно идущих фотохимического и термического процессов превращения. Вычислен истинный квантовый выход для той же температуры.

3. Измерена температурная зависимость квантового выхода фотохими ческого воздействия на F-центры в кристаллах хлористого калия.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Шаталов А. А., ДАН СССР, 92, 549 (1953).
2. Шаталов А. А., Труды физ. фак. Киевского гос. университета, *8*, 111 (1955)
3. Теренин А. Н., Фотохимия красителей.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1947.
4. Kleinschrod F. G., Ann. d. Phys., 27, 97 (1936).
5. Pick H., Ann. d. Phys., 31, 365 (1938).
6. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов.— ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
7. Шаталов А. А., Труды физ. фак. Киевского гос. университета, *6*, 43 (1952)

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДАМ Г. А. ТИЩЕНКО и П. П. ФЕОФИЛОВА и А. А. ШАТАЛОВА

А. А. Шишловский.—Наблюдается ли фотопроводимость у кристаллов, со держащих центры окраски, исследованные в работе А. А. Шаталова?

А. А. Шаталов.—По предварительным данным, фотопроводимость наблюдается

О. А. Шмидт.—Для решения вопросов, связанных со структурой и расположе нием центров окраски в кристаллической решетке, может быть привлечен метод иссле дования фотохимических реакций в поляризованном свете, применявшийся, в частно сти, П. П. Феофиловым. Применив этот метод к кристаллам, содержащим F-центры мы обнаружили их анизотропию, наличие которой не может быть согласовано с обыч ными представлениями об F-центрах.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

А. И. СТЕПАНОВ

КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ

1. Согласно определению Вавилова [1], люминесценция — это избыток энергии над температурным испусканием тела в том случае, если этот избыток обладает конечной длительностью, превышающей период световых колебаний. Существование теплового фона провляется в той или иной степени при изучении любых характеристик люминесценции, в том числе и квантового выхода. Так как полное излучение есть сумма излучений двух типов, то следует различать квантовый выход люминесценции и квантовый выход полного испускания. Выражение для квантового выхода полного испускания для системы частиц с двумя уровнями энергии получено нами [2], а для квантового выхода люминесценции — Аленцевым, Антоновым-Романовским, Степановым и Фоком [3]:

$$\mathcal{B}_{\text{исп}} = \frac{An_2'}{B(u_0 + S)(n_1' - n_2')} \tag{1}$$

$$\mathcal{B}_{\text{люм}} = \frac{(A + Bu_0)n_2' - Bu_0 n_1'}{BS(n_1' - n_2')}. \tag{2}$$

Здесь A и B — коэффициенты Эйнштейна, а n_1' и n_2' — числа частиц на уровнях 1 и 2 при стационарном облучении и постоянной температуре; эти числа зависят от интенсивности падающей радиации S, от плотности равновесного излучения u_0, от отношения $h\nu/kT$, от вероятностей оптических и неоптических переходов между уровнями энергии [2].

В числителе (2) An_2' — число самопроизвольных переходов $2 \to 1$, $Bu_0 n_2'$ — число переходов $2 \to 1$, вынужденных окружающим тепловым излучением u_0. Это вынужденное испускание обладает длительностью и продолжается после прекращения возбуждения вплоть до установления теплового равновесия.

Только часть всех испускаемых квантов $(A + Bu_0)n_2'$ можно отнести к люминесценции. Приемник зарегистрирует только часть их, а именно

$$(A + Bu_0)n_2' - Bu_0 n_1'.$$

Здесь $Bu_0 n_1'$ — число поглощаемых квантов теплового излучения. В знаменателе (2) стоит энергия внешнего излучения, поглощаемая люминесцирующим веществом.

Расчет показывает, что

$$\mathcal{B}_{\text{люм}} = \frac{1}{1 + d/A\,[1 - \exp(-h\nu/kT)]}, \tag{3}$$

$$\mathcal{B}_{\text{исп}} = \frac{1 + \dfrac{d\,[1 - \exp(-h\nu/kT)]}{A(1 + S/u_0)}}{1 + d/A\,[1 - \exp(-h\nu/kT)]}, \tag{4}$$

$$\mathcal{B}_{\text{исп}} \geqslant \mathcal{B}_{\text{люм}}. \tag{5}$$

В отличие от $\mathcal{B}_{\text{люм}}$, $\mathcal{B}_{\text{исп}}$ зависит от плотности падающей радиации.

При малых T и больших ν формулы (3) и (4) переходят в обычные формулы:

$$\mathcal{B}_{\text{люм}} = \mathcal{B}_{\text{исп}} = \frac{A}{A+d}. \qquad (6)$$

При очень малых $h\nu/kT$ $\mathcal{B}_{\text{люм}}$, а также $\mathcal{B}_{\text{исп}}$ стремятся к единице. При таких условиях наличие внешнего излучения не нарушает равновесного распределения по уровням энергии, вследствие чего число актов тушения равно числу актов неоптического возбуждения.

2. Большинство люминесцентных характеристик сложных молекул, в том числе и квантовый выход, можно рассчитать, если известны вероятности переходов с испусканием $f(E^*_{\text{кол}})$ и без испускания света $d(E^*_{\text{кол}})$, а также распределение возбужденных молекул по запасам колебательной энергии $\rho^*(E_{\text{кол}})$. Первые две величины определяются внутренними свойствами молекулы; функция $\rho^*(E_{\text{кол}})$ зависит, кроме того, от условий возбуждения и от характера окружающей среды. Изучение выхода флуоресценции, а также длительности возбужденного состояния, очень чувствительных к различным внешним воздействиям, представляет собой важнейшее средство для определения $f(E^*_{\text{кол}})$ и $d(E^*_{\text{кол}})$ и для выяснения сущности процессов, протекающих в возбужденной молекуле.

Вавиловым [4] установлен один из важнейших законов люминесценции: квантовый выход люминесценции растворов не зависит от частоты возбуждающего света при $\nu_{\text{возб}} > \nu_{\text{эл}}$ и даже при $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$ вплоть до некоторой частоты $\nu'_{\text{возб}}$, лежащей внутри полосы испускания. Далее квантовый выход быстро уменьшается. Значение $\nu'_{\text{возб}}$ в разных молекулах различно: иногда оно больше $\overline{\nu}_{\text{исп}}$, иногда совпадает с $\overline{\nu}_{\text{исп}}$, иногда меньше его [5, 6]. Закон Вавилова универсален; он подтвержден на множестве объектов в жидком и твердом состояниях, различной степени сложности и разного механизма свечения [5]. Истолкование закона Вавилова для стоксового возбуждения несложно; в этом законе проявляется взаимодействие между возбужденными молекулами и растворителем, передача среде избытка колебательной энергии, выделившегося при возбуждении ($h\nu_{\text{возб}} - h\nu_{\text{эл}}$), и установление стационарного распределения $\rho^*(E^*_{\text{кол}})$. Точное выражение для квантового выхода с учетом обмена энергией (но без учета теплового фона) было получено нами [7] в виде:

$$\mathcal{B} = \frac{\overline{f}}{\overline{f}+\overline{d}} = \frac{\int f(E^*_{\text{кол}})\,\rho^*(E^*_{\text{кол}})\,dE^*_{\text{кол}}}{\int f(E^*_{\text{кол}})\,\rho^*(E^*_{\text{кол}})\,dE^*_{\text{кол}} + \int d(E^*_{\text{кол}})\,\rho^*(E^*_{\text{кол}})\,dE^*_{\text{кол}}} \approx$$

$$\approx \frac{f(\overline{E^*_{\text{кол}}})}{f(\overline{E^*_{\text{кол}}}) + d(\overline{E^*_{\text{кол}}})}. \qquad (7)$$

Здесь $\overline{f}$ и $\overline{d}$ — вероятности переходов, усредненные по всем значениям $E^*_{\text{кол}}$ и характеризующие весь коллектив молекул, как целое. Формула (7) верна, если при всех $E^*_{\text{кол}}$ вероятность обмена энергией с раствором много больше вероятностей $f(E^*_{\text{кол}})$ и $d(E^*_{\text{кол}})$ и только при стоксовом возбуждении. В растворах вид функции $\rho^*(E^*_{\text{кол}})$ и, следовательно, $\overline{f}$, $\overline{d}$ и $\mathcal{B}$ не зависят от $\nu_{\text{возб}}$.

Закон Вавилова сформулирован им только для конденсированных систем. В разреженных парах обмен энергией со средой отсутствует (за время τ), и формула (7) непосредственно неприменима. Не случайно, что исследования люминесценции паров (Непорент [8, 7]) позволили обнаружить новую закономерность: при понижении $\nu_{\text{возб}}$ в пределах стоксовой области квантовый выход постепенно увеличивается. При пере-

ходе в область $\nu_{возб} < \nu'_{возб}$ он быстро падает (так же, как в растворах). Непорент объяснил эти факты, предположив, что вероятность безизлучательного перехода d растет с увеличением $E^*_{кол}$, а вероятность перехода с испусканием f сохраняется неизменной.

Согласно [7, 9] для паров:

$$\mathcal{B} = \int \frac{f(E^*_{кол})}{f(E^*_{кол}) + d(E^*_{кол})} \rho^*(E^*_{кол})\, dE^*_{кол} = \left\{ \frac{f(E^*_{кол})}{f(E^*_{кол}) + d(E^*_{кол})} \right\}_{ср} \approx$$

$$\approx \frac{f(\overline{E^*_{кол}})}{f(\overline{E^*_{кол}}) + d(\overline{E^*_{кол}})}, \qquad (8)$$

где $\overline{E^*_{кол\,(пар)}} = \overline{E^*_{кол\,(раств)}} + h(\nu_{возб} - \nu_{эл})$. Если $\partial d(E^*_{кол})/\partial E^*_{кол} > 0$, то при увеличении $\nu_{возб}$ происходит увеличение $E^*_{кол}$ и, следовательно, уменьшение d.

При увеличении T квантовый выход сохраняется неизменным при низких температурах и быстро падает при более высоких температурах [10—12]. Отсюда следует, что вероятности безизлучательных переходов начинают расти только при достаточно больших $E^*_{кол}$. Температурное тушение является внутримолекулярным процессом; влияние растворителя имеет второстепенное значение.

В работах Непорента [7, 8] показано, что при больших $E^*_{кол}$ увеличение $E^*_{кол}$ путем увеличения T или путем увеличения $\nu_{возб}$ одинаково влияет на величину выхода. Это позволило предложить оригинальный оптический метод определения теплоемкости возбужденных молекул.

Между квантовым выходом и длительностью возбужденного состояния существует вполне определенная связь [13, 7, 9]:

для растворов

$$\frac{\mathcal{B}}{\tau} = \overline{f} = \int f(E^*_{кол})\, \rho^*(E^*_{кол})\, dE^* \approx f(\overline{E^*_{кол}}), \qquad (9)$$

для паров

$$\frac{\mathcal{B}}{\tau} = \left\{ \frac{f(E^*_{кол})}{[f(E^*_{кол}) + d(E^*_{кол})]^2} \right\}_{ср} : \left\{ \left[\frac{f(E^*_{кол})}{f(E^*_{кол}) + d(E^*_{кол})} \right]^2 \right\}_{ср}. \qquad (10)$$

При монохроматическом возбуждении, т. е. при достаточной остроте максимума функции $\rho^*(E^*_{кол})$, выражение (10) близко к (9). Соотношение (9) показывает, что отношение $\mathcal{B}/\tau$ не зависит от вероятностей безизлучательных переходов. При изменении d путем введения в раствор посторонних веществ значения $\mathcal{B}$ и τ изменяются одинаково и их отношение сохраняет свою величину. В парах отношение $\mathcal{B}/\tau$ зависит от вероятностей безизлучательных переходов. Из (9) следует, что отношение $\mathcal{B}/\tau$ для растворов может зависеть только от вида распределения $\rho^*(E^*_{кол})$, т. е. только от температуры. Опыт показывает, что отношение $\mathcal{B}/\tau$ неизменно в широком интервале температур. Для растворов родамина Б в спирте и глицерине оно постоянно при —50°÷+50° (Галанин [12]). При более высоких T падение τ относительно замедляется и отношение $\mathcal{B}/\tau$ начинает уменьшаться. Это доказывает, что при малых $E^*_{кол}$ вероятность излучательного перехода f не зависит от $E^*_{кол}$. При более высоких $E^*_{кол}$ значение f начинает зависеть от $E^*_{кол}$ (в случае родамина Б — убывает).

Зная вид функций $f(E^*_{кол})$ и $d(E^*_{кол})$, легко объяснить изменение $\mathcal{B}$ и τ, происходящее под действием паров постороннего вещества [6—8, 14, 15].

Вавилов [13, 16] предложил различать два типа тушения люминесценции. По своим результатам они могут быть одинаковы,—различие заключается в характере промежуточных процессов. При тушении второго

рода акт поглощения сопровождается переходом молекулы в возбужденное состояние. В этом случае соблюдаются условия (9) или (10). Тушение первого рода происходит в остальных случаях. К нему относится, например, ослабление флуоресценции при увеличении концентрации, сопровождающееся ассоциацией молекул [10, 17, 18]. К нему нужно отнести и так называемое неактивное поглощение. В этом процессе происходит возбуждение очень высоких колебательных уровней нижнего электронного состояния. Часто утверждают, что оптические переходы внутри одного электронного состояния, связанные с большим изменением колебательной энергии, весьма мало вероятны. Это справедливо, однако, только для простых систем. В сложных молекулах ангармоничность потенциальной функции чрезвычайно велика. Она проявляется в перераспределении колебательной энергии внутри молекулы, причем время перераспределения соизмеримо с периодом колебания. По мере роста ангармоничности вероятность переходов с большими значениями $\Delta E_{кол}$ возрастает. В предельно сложных случаях [19] вероятность поглощения кванта $h\nu = E_{кол}$ вообще не зависит от величины кванта.

При учете тушения первого рода формула типа (9) приобретает вид (Вавилов [16]):

$$\frac{\mathscr{B}}{\tau} = \frac{\gamma \mathscr{B}_0}{\tau_0} = \text{const}. \qquad (11)$$

Здесь γ — доля актов поглощения, сопровождающихся возбуждением электронного состояния и последующей флуоресценцией.

3. Истолкование особенностей антистоксовой флуоресценции — наиболее трудная и спорная часть учения о люминесценции.

Зависимость выхода от $\nu_{возб}$ при антистоксовом возбуждении практически одинакова в парах и растворах [6]. Это опровергает точку зрения Прингсгейма [20], который утверждал, что антистоксово падение выхода связано с воздействием растворителя.

Элементарный акт поглощения и последующего испускания света при $\nu_{возб} < \nu'_{возб}$ связан с превращением тепловой энергии в энергию излучения. Этот факт определяет сильную температурную зависимость антистоксовой флуоресценции. При $T = 0$ она вообще невозможна. Наоборот, чем выше температура, тем меньше специфика антистоксового возбуждения, тем меньше падение выхода [21]. Экспериментальное исследование влияния температуры (Тумерман [22]) согласуется с этими основными положениями.

Свешников [23] и Непорент и Борисевич [6] обнаружили, что уменьшение выхода при уменьшении $\nu_{возб}$ не сопровождается уменьшением длительности. Эти данные не совсем надежны и нуждаются в подтверждении на большем числе объектов. Тем не менее, они указывают на специфику тушения при антистоксовом возбуждении.

Падение выхода при антистоксовом возбуждении должно получить правильное истолкование с точки зрения процессов, происходящих в отдельных молекулах. Возникающие при этом трудности обусловили попытки дать падению выхода чисто феноменологическое объяснение (Вавилов [21], Адирович [24], Ландау [25]).

Энергетический и квантовый выходы связаны между собой соотношением:

$$\Gamma = \mathscr{B} \nu_{исп} / \nu_{возб}. \qquad (12)$$

Если бы удалось найти чисто термодинамическое доказательство соотношения

$$\Gamma \leqslant 1, \qquad (13)$$

это явилось бы своеобразным объяснением причин падения $\mathscr{B}$, наблюдающегося в действительности. Попытки такого доказательства основывались на применении метода идеальных циклов. Наибольшее значение приобрел цикл, предложенный Адировичем [24]. Антонов-Романовский, Степанов, Фок и Хапалюк [26] показали недавно, что доказательство Адировича неправильно. Автор предполагает, что существует люминофор, способный нацело превращать свет частоты ν' в свет частоты ν. Такой люминофор термодинамически невозможен. Кроме того, Адирович в своих рассуждениях не учитывает неизбежного фона теплового излучения, который приводит к передаче тепла от горячего тела к холодному и может компенсировать обратную передачу, вызванную люминесценцией.

Ландау [25] рассматривал вопрос о выходе, учитывая изменение энтропии излучения. Он получил верхнюю границу для Г. Однако она не накладывает почти никаких ограничений, так как при малых плотностях излучения сама граница стремится к ∞.

Прингсгейм [27] высказал предположение, что Г может превышать единицу. Он рассматривал систему трех уровней (рис. 1): первые два — колебательные уровни нижнего электронного состояния, третий — верхнее электронное состояние. При возбуждении частотой ν_{32} в спектре появляется антистоксова линия ν_{31}. Считая, что $\mathscr{B} = 1$, он приходит к выводу, что $\Gamma > 1$. Рассуждения Прингсгейма не совсем правильны. При расчете он не учитывает безизлучательных переходов и влияние фона теплового излучения.

Затянувшийся спор о справедливости соотношения (13) разрешен недавно в работах [2, 3, 26]. Авторы [26] произвели точный расчет выхода для той же системы частиц с учетом оптических и неоптических переходов между всеми уровнями энергии и теплового излучения, находящегося в рассматриваемой полости. В результате воздействия внешнего излучения частоты ν_{32} термодинамическое равновесие будет нарушено. Спектральный состав излучения будет весьма своеобразен; в частотах ν_{31} и ν_{32} будет избыток над тепловым излучением температуры T, в частоте ν_{21} — недостаток. Избыток энергии в частотах ν_{31} и ν_{32} является обычной люминесценцией [1]. Недостаток энергии в частоте ν_{21} авторы работы [26] назвали отрицательной люминесценцией. Полный энергетический выход равен

$$\Gamma = 1 - \frac{d_{31}c_{21}\nu_{31}/\nu_{32} + d_{32}\,[c_{21} + c_{31}\exp(-h\nu_{32}/kT)] - d_{21}c_{31}\nu_{21}/\nu_{32}}{c_{21}c_{32} + c_{21}c_{31} + c_{32}c_{31}\exp(-h\nu_{32}/kT)}. \qquad (14)$$

Здесь c_{ij} — полная вероятность, а d_{ij} — вероятность безизлучательного перехода При некоторых соотношениях между вероятностями c_{ij} и d_{ij} энергетический выход

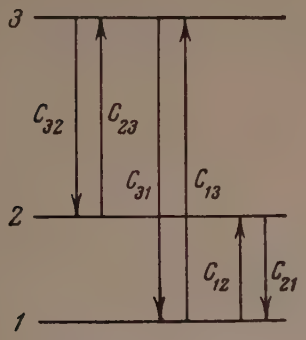


Рис. 1

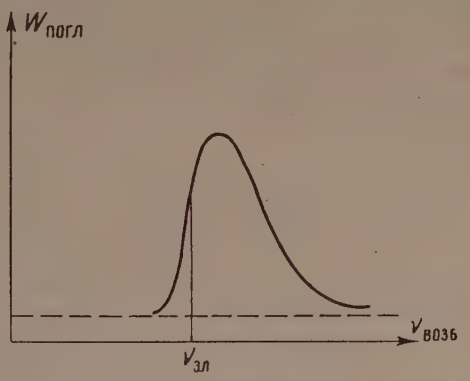


Рис. 2

может оказаться больше единицы. Такие системы термодинамически возможны. Весь процесс в целом сводится в передаче энергии от источника света с температурой $T' > T$ всей системе частиц вместе с окружающей их средой, находящейся при температуре T. Вещество, у которого $\Gamma > 1$, можно сравнивать с рабочим веществом холодильника.

Рассмотрим теперь внутримолекулярный «механизм» антистоксовой флуоресценции. В процессе возбуждения колебательная энергия отдельной молекулы уменьшается ($E^*_{\text{кол}} < E_{\text{кол}}$). Однако отсюда не следует непосредственно, что $\overline{E^*_{\text{кол}}} < \overline{E_{\text{кол}}}$. Если бы вероятность поглощения росла с увеличением $E_{\text{кол}}$, то в акте поглощения участвовали бы только те молекулы, у которых $E_{\text{кол}} > \overline{E_{\text{кол}}}$. Для таких «горячих» молекул потеря небольшой энергии $h(\nu_{\text{эл}} - \nu_{\text{возб}})$ не имеет особого значения и поэтому $\overline{E^*_{\text{кол}}} > \overline{E_{\text{кол}}}$. Если бы в возбужденное состояние попадали только горячие молекулы, то это открывало бы известные возможности для объяснения падения выхода при $\nu_{\text{возб}} < \nu'_{\text{возб}}$. Опыт показывает, однако, что $\overline{E^*_{\text{кол}}} < \overline{E_{\text{кол}}}$. Это доказано Борисевичем [28], исследовавшим усиление и ослабление флуоресценции под действием посторонних газов. При $\nu_{\text{возб}} > \nu_{\text{эл}}$ введение посторонних газов увеличивает выход, при $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$ — уменьшает его. Последнее может быть только в том случае, если $\overline{E^*_{\text{кол}}} < \overline{E_{\text{кол}}}$. То же подтверждается отсутствием аномалий в ходе кривой $\mathscr{B}(\nu_{\text{возб}})$ в точке $\nu_{\text{возб}} = \nu_{\text{эл}}$. Антистоксово падение $\mathscr{B}$ начинается при меньших значениях $\nu_{\text{возб}}$ и, повидимому, не связано с изменениями в запасе колебательной энергии молекулы.

При антистоксовом возбуждении уменьшение $\mathscr{B}$ не сопровождается уменьшением τ. Анализируя этот факт, Тумерман [22] и Вавилов [29] пришли к выводу, что

антистоксово тушение следует отнести к тушению первого рода и связать с невозбуждающим поглощением. Опыты Борисевича подтверждают это предположение.

Рассмотренные экспериментальные факты позволяют построить достаточно надежную картину процесса. В книге Левшина [10] сделана попытка вывода функции $\mathscr{B}(\nu_{возб})$. Сам вывод неточен, но его основная идея, по нашему мнению, правильна.

Пусть система поглощает внешнюю радиацию $\nu_{возб} > \nu_{эл}$. Вероятнее всего, что поглощение связано с возбуждением электронной оболочки и небольшим увеличением $E_{кол}(\Delta E_{кол} = h(\nu_{возб} - \nu_{эл}))$. Значительно менее вероятны (на несколько порядков) чисто колебательные переходы, не сопровождающиеся возбуждением электронной оболочки. Полное число поглощенных квантов равно:

$$N = N_{эл} + N_{кол} = n_1 \int_{E_{кол}=0}^{\infty} \rho(E_{кол})\, a_{эл}(E_{кол}, \nu_{возб})\, dE_{кол} + \\ + n_1 \int_{E_{кол}=0}^{\infty} \rho(E_{кол})\, a_{кол}(E_{кол}, \nu_{возб})\, dE_{кол}, \qquad (15)$$

где n_1 — общее число молекул в нижнем электронном состоянии, а $a_{эл}$ и $a_{кол}$ — соответственно вероятности возбуждающих и невозбуждающих переходов. При $\nu_{возб} > \nu_{эл}$ второе слагаемое не играет роли; общее количество поглощенной энергии зависит от свойств функций $a_{эл}$, величина выхода определяется процессами тушения, происходящими в возбужденном электронном состоянии.

Иные соотношения возникают в области $\nu_{возб} < \nu_{эл}$. В акте возбуждающего поглощения могут участвовать не все молекулы, а только те, у которых $E_{кол} > h(\nu_{эл} - \nu_{возб})$. Таким образом,

$$N_{эл} = n_1 \int_{E_{кол}=h(\nu_{эл}-\nu_{возб})}^{\infty} \rho(E_{кол})\, a_{эл}(E_{кол}, \nu_{возб})\, dE_{кол} = n_1 a_{эл}(\nu_{возб}). \qquad (16)$$

Здесь $a_{эл}(\nu_{возб})$ — вероятность поглощения частоты $\nu_{возб}$, усредненная по всем $E_{кол}$ и измеряемая на опыте. При уменьшении $\nu_{возб}$ (от точки $\nu_{возб} = \nu_{эл}$) значение $a_{эл}(\nu_{возб})$ быстро падает (особенно при низких температурах). В то же время вероятности возбуждающего поглощения не изменяются вовсе или изменяются очень медленно ($a_{кол} \approx \text{const}$). Соответствующие переходы происходят со всех уровней, начиная от $E_{кол} = 0$, независимо от $\nu_{возб}$.

На рис. 2 приведен график зависимости мощности поглощения $W_{погл}$ от $\nu_{возб}$. Пунктирной линией проведена мощность невозбуждающего поглощения. Ее можно не учитывать при $\nu_{возб} > \nu_{эл}$ и в области $\nu_{возб} < \nu_{эл}$ при малых отклонениях от $\nu_{эл}$. При больших отклонениях от $\nu_{эл}$ мощность невозбуждающего поглощения становится заметной, а затем и преобладающей. Как показывает обзор экспериментального материала, полученного разными авторами для других целей, вдали от $\nu_{эл}$ мощность поглощения (совпадающая с мощностью невозбуждающего поглощения) действительно мало зависит от $\nu_{погл}$.

При наличии невозбуждающего поглощения квантовый выход равен

$$\mathscr{B} = \mathscr{B}' \frac{W_{эл}}{W_{кол} + W_{эл}} = \mathscr{B}' \frac{N_{эл} h\nu_{возб}}{(N_{эл} + N_{кол}) h\nu_{возб}} = \mathscr{B}' \frac{N_{эл}}{N_{эл} + N_{кол}}. \qquad (17)$$

В области $\nu_{возб} \geqslant \nu_{эл}$ $\mathscr{B} = \mathscr{B}'$; величина выхода определяется свойствами возбужденного электронного состояния и прежде всего запасом колебательной энергии. По мере уменьшения $\nu_{возб}$, начиная от $\nu_{эл}$, отношение $\frac{N_{эл}}{N_{эл} + N_{кол}}$ некоторое время сохраняется равным единице, несмотря на уменьшение $N_{эл}$. В дальнейшем $N_{эл}$ и $N_{кол}$ становятся соизмеримы и квантовый выход $\mathscr{B}$ становится меньше $\mathscr{B}'$. Значение частоты $\nu'_{возб}$, соответствующее началу антистоксова падения выхода, зависит от величины $N_{кол}$ и скорости уменьшения $N_{эл}$. В разных молекулах она может принимать самые различные значения и никак не связана с максимумом полосы испускания. На самом краю полосы поглощения значение $N_{эл}$ спадает до нуля и величина поглощения определяется величиной $N_{кол}$. В этой области спектра

возбуждения

$$\mathscr{B}(\nu_{\text{возб}}) = \mathscr{B}' \frac{N_{\text{эл}}}{N_{\text{кол}}}. \qquad (18)$$

Так как $N_{\text{кол}}$ и $\mathscr{B}'$ относительно мало зависят от $\nu_{\text{возб}}$, то

$$\mathscr{B}(\nu_{\text{возб}}) = CN_{\text{эл}} = C'a_{\text{эл}}(\nu_{\text{возб}}). \qquad (19)$$

Из (19) следует, что зависимость квантового выхода антистоксовой флуоресценции от частоты возбуждающего света совпадает с ходом убывания вероятности поглощения или (что эквивалентно) коэффициента поглощения. Они имеют одинаковую температурную зависимость. Увеличение T приводит к увеличению коэффициента поглощения (при $\nu_{\text{возб}} < \nu_{\text{эл}}$) и пропорциональному увеличению квантового выхода.

Зависимости (17) — (19) получены впервые. Их нетрудно проверить на опыте. Существующие экспериментальные данные не позволяют провести точной количественной проверки формул (17)—(19), но качественно согласуются с ними. Выход начинает падать именно там, где величина коэффициента поглощения становится особенно малой.

Формулы (17) — (19) применимы не только к сложным молекулам, но и к любым системам и, в частности, к кристаллофосфорам.

Для выяснения деталей явления и построения более точной теории антистоксовой флуоресценции необходимо параллельное исследование контура полос поглощения и выхода флуоресценции.

Институт физики и математики
Академии наук БССР

Цитированная литература

1. Вавилов С. И., Собр. соч., II, стр. 293, 315.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
2. Степанов Б. И., ДАН СССР, **99**, 971 (1954).
3. Аленцев М. Н., Антонов-Романовский В. В., Степанов Б. И., Фок М. В., ЖЭТФ, **28**, 253 (1955).
4. Вавилов С. И., Собр. соч., т. I, стр. 150, 222.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1954.
5. Аленцев М. Н., Труды ФИАН, **5**, 499 (1950).
6. Непорент Б. С., Борисевич Н. А., ДАН СССР, **44**, 447 (1954).
7. Непорент Б. С., Степанов Б. И., УФН, **43**, 402 (1951).
8. Непорент Б. С., ЖФХ, **13**, 965 (1939), ЖФХ, **24**, 1219 (1950).
9. Степанов Б. И., Изв. АН БССР, **5**, 65 (1954).
10. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых тел.— ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
11. Севченко А. Н., Труды ГОИ, **15**, 65 (1941).
12. Галанин М. Д., Труды ФИАН, **5**, 339 (1950).
13. Вавилов С. И., Собр. соч., т. I, стр. 424.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1954.
14. Борисевич Н. А., Зелинский В. В., Непорент Б. С., ДАН СССР, **44**, 37 (1954).
15. Борисевич Н. А., ДАН СССР, **99**, 695 (1954).
16. Вавилов С. И., Собр. соч., т. II, стр. 190.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
17. Левшин В. Л., ДАН СССР, **1**, 474 (1935); Acta Phys.-chim. URSS, *2*, 221 (1935).
18. Левшин Л. В., ЖЭТФ, **28**, 201, 213 (1955).
19. Степанов Б. И., ЖЭТФ, **28**, *5*, 559 (1955).
20. Прингсгейм П., Флуоресценция и фосфоресценция.— ИЛ, М., 1951.
21. Вавилов С. И., Собр. соч., т. 2, стр. 238, 246.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
22. Тумерман Л. А., Труды ФИАН, *4*, 77 (1938).
23. Свешников Б. Я., Труды ГОИ, **12**, 108 (1935).
24. Адирович Э. И., Некоторые вопросы теории люминесценции.— ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
25. Ландау Л. Д., J. of Phys. USSR, **10**, 503 (1946).
26. Антонов-Романовский В. В., Степанов Б. И., Фок М. В., Хапалюк А. П., ДАН СССР, **105**, 50 (1955).
27. Pringsheim P., J. of Phys. URSS., **10**, 495 (1946).
28. Борисевич Н. А., Непорент Б. С., см. настоящий номер журнала, стр. 477.
29. Вавилов С. И., Собр. соч., т. I, стр. 438.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1954.

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. И. СТЕПАНОВА

А. Н. Теренин.—Как вы оцениваете величины сил осцилляторов для неактивного поглощения?

Б. И. Степанов.—Они малы. Неактивное поглощение проявляется только на хвосте полосы поглощения, но достаточно заметно и не снижается до нуля.

В. Л. Левшин.—В каких конкретных случаях при изучении квантового выхода нужно учитывать тепловой фон?

Б. И. Степанов.—В области электронных спектров при температуре до +300° влияние теплового фона ничтожно и его можно не учитывать. Тепловой фон имеет серьезное значение для инфракрасной люминесценции или при высоких температурах.

Б. С. Непорент.—Предположение о неактивном поглощении в антистоксовой области, по-моему, правильно и согласуется с точками зрений ряда авторов. Вывод же о связи границы падения квантового выхода с областью малых значений коэффициента поглощения и о независимости ее от положения электронного уровня спорен и не вполне соответствует экспериментальным данным.

Б. И. Степанов.—Вывод о связи границы падения квантового выхода с областью малых значений коэффициента поглощения неизбежно вытекает из предположения о неактивном поглощении. Нельзя соглашаться с основным тезисом и оспаривать его следствия. Проверка дискутируемого положения затруднена отсутствием достаточного количества надежных экспериментальных данных. Мы пользовались для этой цели значениями выхода и коэффициента поглощения, полученными Б. С. Непорентом и Н. А. Борисевичем, и получили удовлетворительные результаты.

Г. А. Кундзич.—В связи с тем, что результаты, полученные нами в лаборатории люминесценции Киевского гос. университета, непосредственно относятся к теме доклада, я позволю себе продемонстрировать два графика и сделать небольшое замечание.

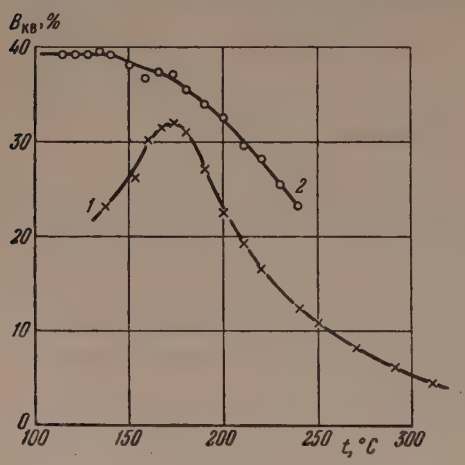


Рис. 1

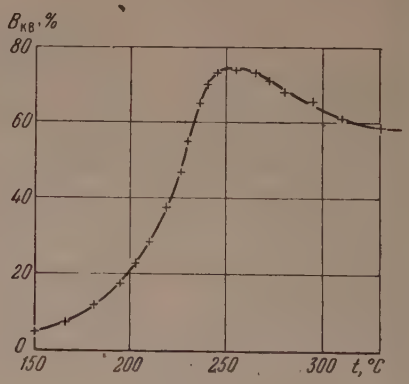


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость квантового выхода люминесценции паров 3,6-тетраметиламинофталимида от температуры ($\lambda_{возб}$ = 436 mμ): *1* — пары 3,6-тетраметиламинофталимида, *2* — те же пары + пары эфира

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для паров 3,6-диаминофталимида

Температурное тушение флуоресценции паров органических молекул наблюдалось неоднократно. Нами оно исследовалось более подробно для случая паров фталимидов. Оно носит экспоненциальный характер и, как видно из рис. 1 и 2, имеет различную эффективность для различных веществ. Нам интересно было проникнуть глубже в сторону малых температур, так как, во-первых, при экстраполяции кривых температурного тушения в эту сторону они достигают значения выхода $\mathscr{B}_{люм} = 1$ уже при довольно высоких t (для 3,6-тетраметиламинофталимида порядка 120÷130°), во-вторых, интересно было найти температуру предсказываемого теорией перехода от независимости $\mathscr{B}_{люм}$ от t к температурному тушению. При этом мы обнаружили новое явление — температурное возгорание флуоресценции паров двух исследованных фталимидов. Рост выхода с увеличением t имеет экспоненциальный характер (рис. 1, кривая *1* и рис. 2). При добавлении к парам 3,6-тетраметиламинофталимида паров эфира в большой концентрации (порядка $2—3 \cdot 10^{20}$ молекул мл$^{-1}$) температурное возгорание исчезает (рис. 1, кривая *2*), выход сначала имеет постоянное значение, а затем при $t = 140—150°$ начинает падать несколько медленнее, чем в случае чистых паров. При этом в случае раствора данного вещества в эфире при переходе от 20 до 130° темпера

турное тушение люминесценции также не обнаруживается. Эфир как растворитель характерен тем, что в нем выход свечения 3,6-тетраметиламинофталимида имеет такой же порядок, как и максимальный выход в парах при возбуждении в области чисто-электронного перехода ($\lambda_{возб} = 436$ mμ), и даже несколько выше, тогда как во всех остальных исследованных нами растворителях абсолютное значение выхода меньше, чем в парах, т. е. эфир не оказывает тушащего действия. При этом во всех растворителях, кроме эфира, наблюдается температурное тушение в области выше $+20°$. Ясно, таким образом, что температурное тушение в растворах в той области температур, где его нет для парообразного вещества, представляет собой результат усиления чисто внешнего тушения — тушения растворителем, а не результат внутренней конверсии. Это показывает, что нельзя делать выводы об изменении вероятности безизлучательных переходов на основании исследования температурной зависимости выхода фотолюминесценции.

Пока трудно дать однозначное объяснение обнаруженному температурному возгоранию свечения. Необходимо исследовать при этих температурах спектры поглощения паров. Возможно, что здесь имеет место ассоциация молекул, хотя до сих пор ни при каких условиях не было замечено склонности фталимидов к ассоциированию. Может быть, явление можно объяснить, предположив участие в процессах возбуждения и излучения метастабильного уровня при большой вероятности безизлучательного перехода из метастабильного состояния в основное.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XX, № 4 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1956

М. Д. БОРИСОВ и В. Н. ВИШНЕВСКИЙ

АБСОЛЮТНЫЙ ВЫХОД ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА И НАФТАЛИНА

Измерения абсолютных выходов фотолюминесценции проводились нами методом интегрирующей сферы и фотопластинки.

Медный шар, нижняя часть которого оканчивалась толстым медным стержнем, помещали в стеклянный криостат с кварцевыми окнами. При фотографировании спектра люминесценции при низкой температуре криостат заполнялся жидким азотом так, что уровень жидкости доходил до шара. Погруженный в азот медный стержень обеспечивал при этом охлаждение шара.

Шар имел два отверстия: через одно отверстие свет, возбуждающий люминесценцию, входил в шар и падал на кристалл, помещенный примерно в центре шара; через другое отверстие свет люминесценции выходил из шара и по выходе фокусировался на щель спектрографа. Измерения показали, что помещенный в шар кристалл при заполнении криостата жидким азотом охлаждался до температуры —180°.

Внутренние стенки шара были покрыты слоем окиси магния. В результате этого свет люминесценции, возникший в кристалле, прежде чем выйти из шара, испытывал в нем многократное отражение. Чтобы на щель спектрографа не падал свет, идущий непосредственно от кристалла, перед вторым отверстием в шаре соответствующим образом устанавливался экран.

После фотографирования спектра люминесценции на место кристалла устанавливался экран, покрытый окисью магния, и аналогичным образом фотографировался спектр возбуждения. В обоих случаях интенсивность света, посылаемого в шар, была одной и той же. В щель спектрографа в обоих случаях попадала одна и та же часть общей световой энергии, находящейся в шаре. Если эти части измерить в одних и тех же единицах, то отношение значений их даст величину абсолютного технического выхода люминесценции.

На одну и ту же пластинку фотографировались спектры люминесценции и возбуждения и спектр водородной лампы, распределение энергии в котором известно. При помощи спектра водородной лампы измерялись интенсивности в спектрах люминесценции и возбуждения.

На фотопластинке, наряду со спектром люминесценции, проявляется и спектр падающего на кристалл света. Его происхождение обусловлено отражением света от поверхности кристалла. Интенсивности в этом спектре измерялись способом, указанным выше. Это давало возможность вводить поправку на отражение света, падающего на кристалл.

Поправка на зависимость отражательной способности MgO от длины волны не вводилась.

Для проведения экспериментов из большого кристалла антрацена и нафталина выкалывались образцы толщиной примерно в 1 мм. В случае антрацена были проведены эксперименты и с монокристаллом толщиной 3 μ.

На рис. 1 представлены кривые спектра люминесценции кристалла антрацена толщиной примерно 1 мм при комнатной и низкой температурах (кривая для тонкого кристалла антрацена не приведена). Слева представлен спектр возбуждения.

На рис. 2 изображены кривые спектра люминесценции толстого кристалла нафталина при комнатной и низкой температурах. Слева также представлен спектр возбуждения. Ординаты кривых люминесценции на обоих рисунках увеличены в 10 раз.

В таблице приведены значения абсолютных технических и квантовых выходов люминесценции, полученные из приведенных кривых.

Обратимся теперь к рис. 1. Из кривых этого рисунка видно, что спектр люминесценции толстого кристалла антрацена сильно зависит от температуры. Увеличение интенсивности в коротковолновой области спектра с понижением температуры может быть объяснено уменьшением перекры-

вания спектров поглощения и люминесценции. Интересно следующее: из кривых рис. 1 непосредственно видно, что максимум интенсивности в области λ_{max}=4450 Å не остается неизменным при переходе от комнатной температуры к низкой, а резко падает. Измерение же площадей кривых дает примерно одинаковое их значение.

В спектре люминесценции кристалла антрацена толщиной 3 μ при комнатной температуре полоса с λ_{max}=4450 Å уже меньше по интенсивности,

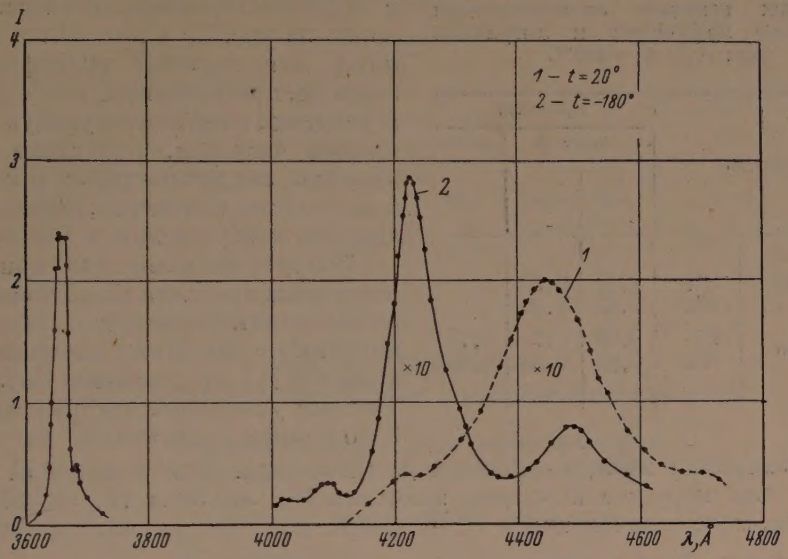


Рис. 1

чем полоса с λ_{max}=4225 Å. Вся кривая спектра люминесценции тонкого кристалла по виду не совпадает ни с одной из кривых рис. 1, но выход люминесценции практически остается тем же. Следовательно, при комнат-

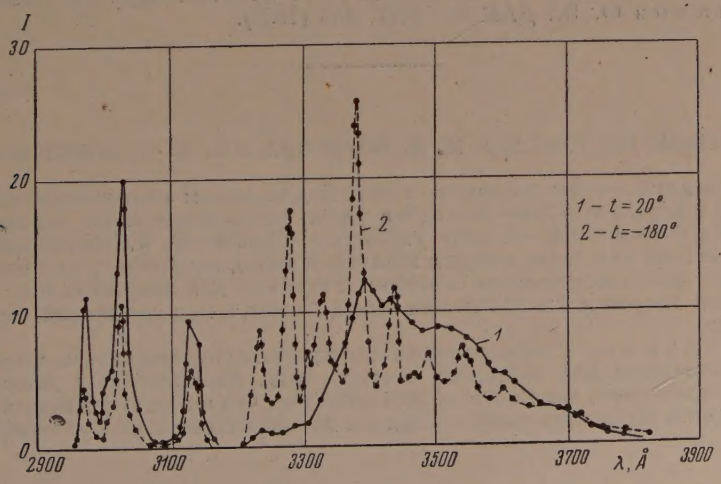


Рис. 2

ной температуре имеет место не просто поглощение энергии люминесценции в коротковолновой части спектра, а и трансформация поглощенной энергии в энергию, соответствующую меньшим частотам.

Обычно энергия, претерпевшая реабсорбцию, переходит в тепло; в кристалле же антрацена роль безизлучательных процессов мала, и погло-

щенная энергия люминесценции в состоянии вновь высветиться. Претерпев ряд таких поглощений и излучений, энергия люминесценции в конечном счете высвечивается в той области длин волн, где поглощение практически отсутствует.

Тот факт, что технический выход люминесценции в кристалле нафталина при комнатной температуре невелик, свидетельствует о большой роли в нафталине тушащих процессов. Как видно из рис. 2, в кристалле нафталина нет явления трансформации энергии, претерпевшей реабсорбцию, в энергию, соответствующую более низким частотам. Отсутствие такого явления свидетельствует о наличии в нафталине процессов, переводящих энергию возбуждения в тепло.

Значения абсолютных технических и квантовых выходов люминесценции кристаллов нафталина и антрацена при +20 и —180°С

Вещество		Кристалл		
		толстый		тонкий
		+20°	—180°	+20°
Нафталин	$W_т$	0,37	0,80	
	$W_к$	0,42	0,90	
Антрацен	$W_т$	0,68	0,70	0,70
	$W_к$	0,83	0,80	0,80

Полученное нами для кристалла нафталина при комнатной температуре значение квантового выхода не совпадает ни с данными Галанина и Чижиковой [1], ни с данными Боуэна [2]. Так как указанные авторы работали с порошком нафталина, мы проделали измерения выхода также и для порошка. При комнатной температуре для порошка получены значения $W_т = 0{,}33$ и $W_к = 0{,}37$, т. е. значения, мало отличающиеся от значений, полученных для кристалла.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Галанин М. Д., Чижикова З. А., ЖЭТФ, 26, 624 (1954).
2. Bowen E. J., Mikiewicz E., Smith F. W., Proc. Phys. Soc., A62, 26(1949).
3. Половиков Ф. И., ДАН СССР, 71, 453 (1950).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ М. Д. БОРИСОВА и В. Н. ВИШНЕВСКОГО

М. У. Белый. — Что Вы имеете в виду под термином «технический выход»?

М. Д. Борисов. — Это—выход без учета реабсорбции света люминесценции.

Э. В. Шпольский.—Я хочу упомянуть о работе Ф. И. Половикова [3], выполненной лет пять назад. Он измерял квантовый выход антрацена и его производных также в сфере фотоэлектрическим способом. Результат для антрацена был такой же; при замещении хлором в 9-м положении выход падает, а при замещении дихлором — увеличивается.

М. Д. Галанин.—При повторении наших опытов подтвердилось, что квантовый выход фотолюминесценции нафталина — около 16%. Расхождение с данными, приведенными докладчиком, возможно, объясняется тем, что им не учитывалось уменьшение коэффициента отражения окиси магния в более коротковолновой ультрафиолетовой области.

Материалы IV Совещания по люминесценции

(Молекулярная люминесценция и люминесцентный анализ)

(Минск, 20—25 июня 1955 г.)

(Продолжение, см. № 4 за 1956 г.)

В № 4 и № 5 «Изв. АН СССР, Серия физическая» печатаются материалы Совещания только по молекулярной люминесценции, материалы же по люминесцентному анализу будут напечатаны в виде отдельного сборника Издательством Академии наук БССР.